Série A, nº 3992
Nº d'ordre :
4843

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Lionel SALEM

1re *THÈSE*

Le théorème électrostatique et les forces inter- et intra-moléculaires

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 20 Décembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. MAGAT — *Président*
BAUER, DAUDEL — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

Série A, nº 3992
Nº d'ordre :
4843

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Lionel SALEM

1re *THÈSE*

Le théorème électrostatique et les forces inter- et intra-moléculaires

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 20 Décembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. MAGAT — *Président*
BAUER, DAUDEL — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

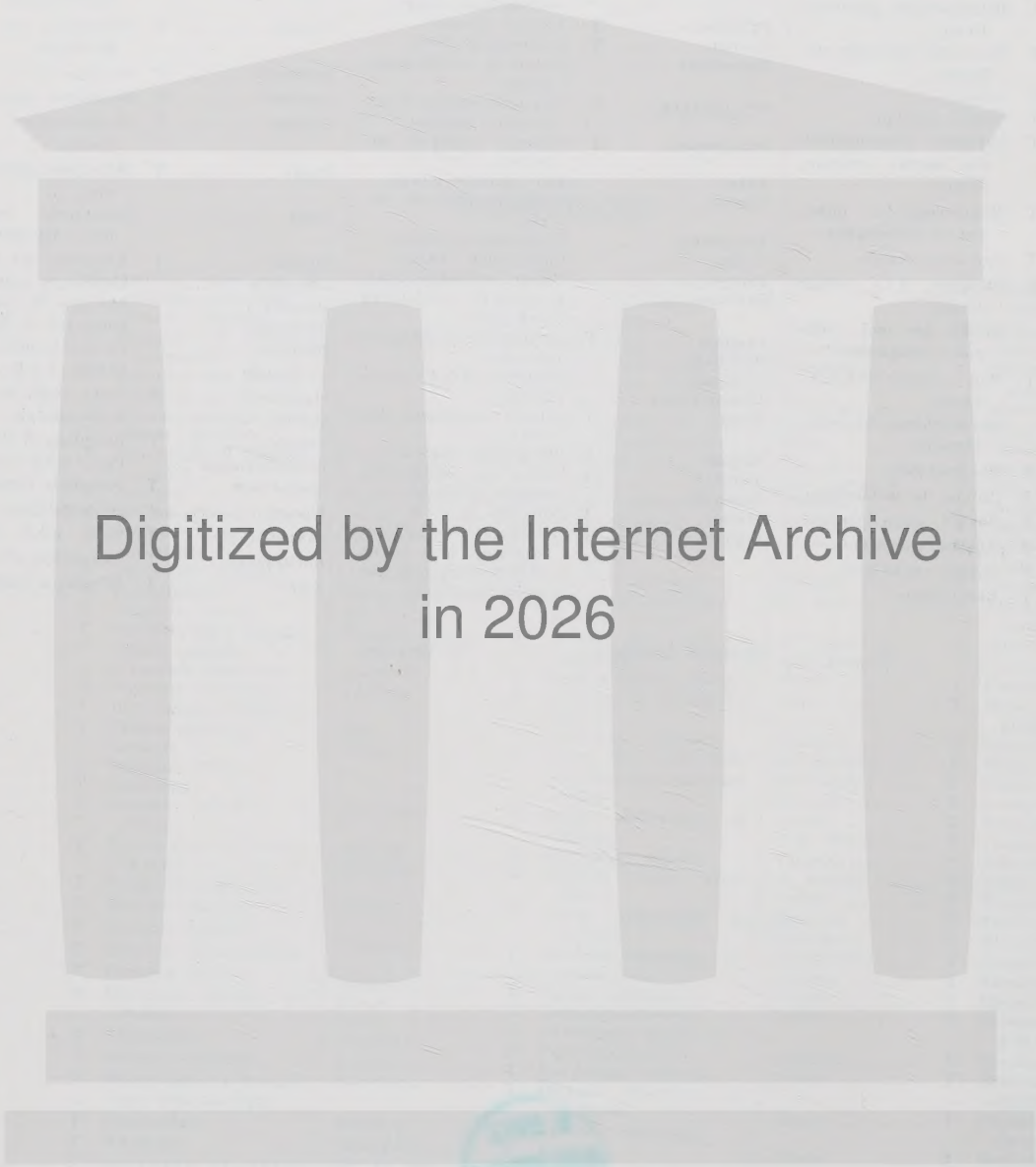
PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	I	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biol animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER ..	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathémat
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M^lle^ JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère
M^me^ ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
M^lle^ QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
FEYGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay)
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
M^me^ COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
M^lle^ FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.).
M^me^ CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M^lle^ VEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiologie animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE	T	Techn. math. de la Phys
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Phys. E.N.S. (Orsay).
CREVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Math. E.N.S. féminine
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538114_0025

La majeure partie de ce travail a été exécutée au Département de Chimie de l'Université de Harvard, Cambridge, États-Unis, pendant les années où nous y avons séjourné en tant que Research Fellow, Instructor et enfin Lecturer. Nous y avons bénéficié continuellement de l'encouragement, des conseils éclairés et de la science rigoureuse de M. le Professeur E. Bright Wilson, Jr. Nous l'en remercions avec une profonde reconnaissance.

C'est à notre premier maître, M. le Professeur H. C. Longuet-Higgins, de l'Université de Cambridge, Angleterre, que nous devons de nous être intéressés au théorème électrostatique. C'est aussi à lui qu'est due l'idée fondamentale du Chapitre troisième. Nous lui exprimons ici nos vifs remerciements.

Nous sommes particulièrement reconnaissants à M. le Professeur Michel Magat d'avoir bien voulu s'intéresser à notre travail pendant tout le temps de notre séjour à l'étranger. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre gratitude et notre amitié respectueuse.

Enfin nous remercions Mlle Anne Norris de l'aide qu'elle nous a apportée en ayant la gentillesse de dactylographier cette thèse.

A MON FRÈRE DANIEL

A MON MAITRE M. LE PROFESSEUR EDGAR BRIGHT WILSON, JR.

Thèse de Paris, 1963.

Laboratoire de Chimie Physique
(Professeur M. Magat)
Faculté des Sciences d'Orsay (S.-et-O.)

Harvard University
Department of Chemistry
12, Oxford Street. Cambridge 38 Mass. U. S. A.

LE THÉORÈME ÉLECTROSTATIQUE ET LES FORCES INTER- ET INTRA-MOLÉCULAIRES

Par

Lionel SALEM

INTRODUCTION

Le théorème électrostatique, ou théorème de Hellmann-Feynman (Hellmann, 1937 ; Feynman, 1939) concerne tout système atomique ou moléculaire dans un état électroniquement non dégénéré. D'après l'énoncé de ce théorème, la force effective qui agit sur un noyau donné dans une configuration nucléaire arbitraire est la résultante :

a) des forces classiques dues aux autres noyaux (et à tout champ externe) ;

b) d'une force due aux électrons, *que l'on peut aussi calculer par l'Électrostatique Classique* à partir de la distribution électronique obtenue par la Mécanique Quantique.

La preuve de ce théorème est simple. Considérons un système de n électrons et N noyaux, ces derniers étant fixés (Approximation de Born-Oppenheimer, 1927). Soit $\vec{r}_\nu$ le vecteur position du noyau ν. Supposons que dans l'état considéré la fonction d'onde obéisse à l'équation de Schrödinger (Schrödinger, 1926) pour les électrons :

$$H\Psi = W\Psi, \tag{1}$$

où $H(\equiv T_{\text{él.}} + V)$ est l'opérateur Hamiltonien du système et W l'énergie du système. La force agissant sur le noyau ν est :

$$\vec{F}_\nu = -\frac{\partial W}{\partial \vec{r}_\nu} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_\nu}\left(\int \Psi^* H \Psi d\tau_1 \dots d\tau_i \dots d\tau_n\right), \tag{2}$$

où $d\tau_i$ indique l'intégration sur les coordonnées de volume de l'électron i. En développant :

$$\vec{F}_\nu = -\left(\int \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{r}_\nu} H\Psi d\tau_1 \dots d\tau_n + \int \Psi^* H \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{r}_\nu} d\tau_1 \dots d\tau_n\right) - \int \Psi^* \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_\nu} \Psi d\tau_1 \dots d\tau_n. \tag{3}$$

Mais le terme entre parenthèses est nul, puisqu'il vaut :

$$W \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\nu}\left(\int \Psi^* \Psi d\tau_1 \dots d\tau_n\right) = W \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\nu}(1) = 0. \tag{4}$$

De plus, l'opérateur pour l'énergie cinétique des électrons ($T_{\text{él.}}$) est indépendant des coordonnées nucléaires $\vec{r}_\nu$. Ainsi :

$$(\vec{F}_\nu) = -\frac{\partial W}{\partial \vec{r}_\nu} = -\int \Psi^* \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_\nu} \Psi d\tau_1 \dots d\tau_n = -\int \Psi^* \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_\nu} \Psi d\tau_1 \dots d\tau_n, \tag{5}$$

où V est l'opérateur pour l'énergie potentielle du système. L'expression (5) est l'équation fondamentale de Hellmann et Feynman. On sait que l'opérateur V comprend trois parties : l'interaction électrostatique entre les noyaux ($V_{nucl.\leftrightarrow nucl.}$), l'interaction entre les noyaux et les électrons ($V_{nucl.\leftrightarrow él.}$) et l'interaction entre les électrons ($V_{él.\leftrightarrow él.}$). Cette dernière est indépendante des coordonnées nucléaires et sa contribution à (5) est nulle. L'interaction entre les noyaux est indépendante des coordonnées des électrons ; pour cette partie l'intégration dans (5) peut donc se faire immédiatement et nous avons :

$$\vec{F}_\nu = -\frac{\partial V_{nucl.\leftrightarrow nucl.}}{\partial \vec{r}_\nu} - \int \Psi^* \frac{\partial V_{nucl.\leftrightarrow él.}}{\partial \vec{r}_\nu} \Psi d\tau_1 \ldots d\tau_n. \quad (6)$$

Il faut maintenant écrire l'opérateur $V_{nucl.\leftrightarrow él.}$ en détail :

$$V_{nucl.\leftrightarrow él.} = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{\mu=1}^{N} \frac{Z_\mu e^2}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_i|}, \quad (7)$$

où $\vec{r}_\mu$ est le vecteur position du noyau μ, $\vec{r}_i$ celui de l'électron i. Z_μ est la charge du noyau μ. Puisque l'opérateur $V_{nucl\leftrightarrow él.}$ ne fait intervenir que des termes monoélectroniques, l'intégrale dans (6) est facilement transformée en une intégrale à trois dimensions sur la densité électronique du système :

$$\begin{aligned}\int \Psi^* \frac{\partial V_{nucl.\leftrightarrow él.}}{\partial \vec{r}_\nu} \Psi d\tau_1 \ldots d\tau_n &= \sum_{i=1}^{n} \int \Psi^* \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\nu}\left(-\frac{Z_\nu}{|\vec{r}_\nu - \vec{r}_i|}\right)\Psi d\tau_1 \ldots d\tau_n \quad (8)\\ &= \sum_{i=1}^{n} \int \rho_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\nu}\left(-\frac{Z_\nu}{|\vec{r}_\nu - \vec{r}_i|}\right) d\tau^i,\end{aligned}$$

où nous avons intégré sur les coordonnées de tous les électrons sauf l'électron i ; ρ_i est la densité électronique de l'électron i :

$$\rho_i = \int \Psi^* \Psi d\tau_1 \ldots d\tau_{i-1}\, d\tau_{i+1} \ldots d\tau_n.$$

Effectuant la sommation sur i, nous obtenons :

$$\int \Psi^* \frac{\partial V_{nucl.\leftrightarrow él.}}{\partial \vec{r}_\nu} \Psi d\tau_1 \ldots d\tau_n = Z_\nu \int \rho \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\nu}\left(-\frac{1}{|\vec{r}_\nu - \vec{r}|}\right) d\tau, \quad (9)$$

où ρ est la densité électronique totale du système ; $d\tau$ est l'élément de volume dont le vecteur position est $\vec{r}$. En conclusion, la force agissant sur le noyau ν est donnée par :

$$\vec{F}_\nu = -\frac{\partial V_{nucl.\leftrightarrow nucl.}}{\partial \vec{r}_\nu} - Z_\nu \int \rho \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\nu}\left(-\frac{1}{|\vec{r}_\nu - \vec{r}|}\right) d\tau, \quad (10)$$

où nous reconnaissons à la fois la force classique due aux autres noyaux et la force classique due à la répartition électronique. Le théorème peut se généraliser pour le cas d'états électroniquement dégénérés (Hall, 1961).

Le théorème électrostatique apparaît donc comme un outil puissant pour les recherches en Chimie Quantique. Car, une fois la densité électronique connue avec précision, les forces agissant sur les différents noyaux d'une molécule peuvent être calculées par (10) et l'énergie de la molécule pour une configuration nucléaire donnée s'ensuit par intégration. Il semble donc que l'on ait ramené le problème du calcul des énergies moléculaires de l'espace à $3n$ dimensions jusqu'à celui à 3 dimensions. Et il est vrai que le calcul numérique des forces par cette méthode est d'une grande simplicité (voir au chap. III l'exemple de la Section 2). Malheureusement l'obtention de la fonction $\rho(x, y, z)$ de densité électronique nécessite la connaissance de fonction d'onde complète dans l'espace à $3n$ dimensions (Wilson, 1962). L'idée vient alors d'employer une densité électronique approchée et relativement précise pour le calcul des forces nucléaires. Mais l'emploi du théorème électrostatique ne donne une force exacte que si la répartition de charge électronique est absolument correcte. Si la répartition de charge est approchée, la force calculée peut être, soit trop grande, soit trop petite et il n'y a actuellement aucun moyen pour estimer ou prévoir l'erreur obtenue. Le « Principe des Variations » ne s'applique pas à la procédure de Hellmann-Feynman. Ce problème sera examiné de façon plus détaillée dans le chapitre II.

Il résulte de ces difficultés que peu de progrès ont été faits quant à l'application et à l'emploi pratique du théorème électrostatique depuis sa découverte il y a vingt-cinq années. Berlin (1950) donna une preuve détaillée du théorème et considéra le cas d'une molécule diatomique. Ayant examiné la force agissant sur les deux noyaux de la molécule, il montra que l'espace est divisé en deux régions, l'une « cohésive » et l'autre « anti-cohésive », séparées par un hyperboloïde de révolution. En particulier un point électronique dont la projection sur l'axe moléculaire est en dehors du segment internucléaire peut tout de même participer à la cohésion de la molécule. Hurley (1954) fit une série d'études sur le calcul des énergies moléculaires par la méthode électrostatique. Ses résultats, qu'il compara avec des calculs antérieurs faits par la méthode conventionnelle des variations, sont tantôt excellents, tantôt très mauvais. Il interpréta ce fait en démontrant que si, et seulement si, *tous* les paramètres variables de la fonction d'onde électronique pour une molécule ont été choisis par le principe des variations, alors la méthode électrostatique et la méthode conventionnelle donnent les mêmes valeurs pour les forces nucléaires et énergies moléculaires. Hurley introduisit alors les fonctions d'onde « flottantes », dans lesquelles les orbi-

tales atomiques sont détachées des noyaux et qui satisfont à la condition d'équivalence des deux méthodes. Depuis, Löwdin (1959) et Hall (1961) ont prouvé que le théorème de Hellmann-Feynman n'est qu'un cas particulier d'un théorème plus général où $\vec{r}_\nu$ est remplacé par un paramètre arbitraire λ. Enfin Hall (1961) et Stanton (1962) ont démontré que le théorème électrostatique, sous la forme de l'équation (5), est valable pour certaines fonctions d'onde Ψ *approchées* (W étant alors l'énergie approchée correspondante), en particulier les fonctions d'onde auto-cohérentes de Hartree-Fock.

Le but de ce travail est d'appliquer le théorème électrostatique à l'obtention de conclusions générales et *qualitatives* sur les forces inter- et intra-moléculaires. Certains arguments relatifs à l'origine et au comportement des forces de répulsion intermoléculaire d'une part, aux propriétés des constantes de force des molécules diatomiques d'autre part, peuvent se déduire directement à l'aide du théorème. De plus, il a paru intéressant d'étudier de plus près le degré de précision de la méthode électrostatique dans le cas de systèmes simples et ce problème a été abordé en premier. Le plan de la thèse comprend quatre chapitres, dont l'essentiel se résume comme suit :

I) *Une nouvelle règle de sommation pour certaines sommes infinies.* — On a établi une règle permettant de calculer les sommes infinies (apparaissant, par exemple, dans la méthode des perturbations) qui font intervenir des éléments matriciels de l'opérateur $\partial H/\partial\lambda$. Cette règle est particulièrement utile pour les calculs du chapitre II et du chapitre IV.

II) *Degré de précision du théorème électrostatique pour les densités électroniques approchées.* — Le cas d'un atome sphérique dans un champ externe uniforme et le problème de l'interaction à longue portée de deux molécules sont deux exemples qui mettent en lumière l'inexactitude du théorème électrostatique quand on l'applique à un système représenté par une fonction d'onde ou distribution électronique approchée. Dans les deux cas, on peut calculer le degré de précision que doit présenter la fonction d'onde si l'on veut obtenir la force exacte. Plusieurs calculs numériques et diverses considérations générales s'ensuivent ; on considère en particulier le rôle des états du spectre continu et l'emploi possible de charges nucléaires effectives dans les calculs électrostatiques. Enfin un théorème est établi pour le cas général d'un système soumis à l'influence d'une perturbation et représenté par une fonction d'onde exacte seulement jusqu'au $n^{\text{ième}}$ ordre.

III) *Le calcul des forces de répulsion intermoléculaire.* — On applique ici le théorème électrostatique à l'étude qualitative du comportement des forces répulsives à faible portée qui s'établissent entre les molécules polyatomiques à couches fermées lorsque leurs nuages de charge se recouvrent légèrement. La réduction en densité électronique combinée dans la région de recouvrement est la source la plus importante de ces forces répulsives. Ce résultat est ensuite utilisé pour distinguer les molécules dont l'interaction se fait de manière localement additive de celles pour lesquelles les forces de répulsion ne sont pas localement additives.

IV) *Le calcul des constantes de force des molécules diatomiques.* — Dans ce chapitre les trois approches théoriques du calcul des constantes de force k sont discutées. Plusieurs nouvelles expressions sont déduites pour k. Le théorème électrostatique en particulier conduit à une expression pour k en fonction de la densité de charge ρ et du changement $\partial\rho/\partial R$ de ρ avec la distance internucléaire R. Il est possible aussi de relier la constante de force à la constante de couplage quadrupolaire d'un seul noyau. Cette dernière relation est alors appliquée à l'interprétation des constantes de force des hydrures diatomiques. Enfin on donne les résultats de quelques calculs numériques de constantes de force par la méthode électrostatique.

CHAPITRE PREMIER

UNE NOUVELLE RÈGLE DE SOMMATION POUR CERTAINES SOMMES INFINIES

Dans ce chapitre, nous montrons comment peuvent être simplifiées certaines sommes infinies où apparaissent les éléments matriciels de l'opérateur $\partial H/\partial\lambda$.

1° Introduction

Les sommes infinies de la forme :

$$S \equiv \sum_n{}' \frac{\langle m \mid A \mid n \rangle \langle m \mid B \mid n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \qquad (11)$$

apparaissent dans de nombreux problèmes de mécanique quantique. Dans (11) A et B sont des opérateurs linéaires, tandis que $\mid m \rangle$, ..., $\mid n \rangle$, ..., forment un ensemble complet de vecteurs orthonormaux, qui sont les vecteurs propres de l'opérateur linéaire et Hermitien Ω et ont pour valeurs propres ε_m, ..., ε_n, ... ; l'accent sur le signe somme indique que la somme s'étend sur tous les états sauf $\mid n \rangle \equiv \mid m \rangle$. Un cas familier est celui où Ω est identique à l'opérateur Hamiltonien H et où les ε_n deviennent les énergies E_n associées aux

différents états stationnaires $|\, n\,\rangle$. La somme S comprend alors, bien sûr, une intégrale sur les états du spectre continu.

Depuis longtemps, le problème de la réduction de S à une expression simple qui dépendrait des propriétés de $|\, m\,\rangle$ seulement a provoqué la curiosité des chercheurs. Une expression très simple, mais dangereusement imprécise, s'obtient par l'approximation de Unsöld (1927), où l'on fait l'hypothèse d'une énergie moyenne au dénominateur de (11). Clinton (1961) semble avoir été le premier à découvrir un cas où, bien que l'un des deux opérateurs A et B soit complètement arbitraire, S peut être calculée exactement. Il examina les sommes dans lesquelles un des opérateurs est identique à $2T - \sum_i \vec{r_i}\cdot(\partial V/\partial \vec{r_i})$ (T = opérateur pour l'énergie cinétique, V = opérateur pour l'énergie potentielle), tandis que l'autre opérateur reste arbitrairement choisi et il montra que :

$$\sum_n{}' \frac{\langle m \,|\, 2T - \sum_i \vec{r_i}\cdot(\partial V/\partial \vec{r_i}) \,|\, n\,\rangle\langle n \,|\, A \,|\, m\,\rangle}{E_n - E_m} = -\langle m \,|\, \sum_i \vec{r_i}\cdot\vec{\nabla} i(A \,|\, m)\rangle - \frac{3}{2} N \langle m \,|\, A \,|\, m\,\rangle, \tag{12}$$

où la somme indiquée par $\sum_i$ s'étend sur toutes les particules, de coordonnées $\vec{r_i}$, du système ; N représente le nombre de particules et E_n est l'énergie (valeur propre) correspondante à $|\, n\,\rangle$.

Ici nous examinerons les sommes de forme générale :

$$S_0 = \sum_n{}' \frac{\langle m \,|\, A \,|\, n\,\rangle\langle n \,|\, \partial\Omega/\partial\lambda \,|\, m\,\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}, \qquad S_0' = \sum_n{}' \frac{\langle m \,|\, \partial\Omega/\partial\lambda \,|\, n\,\rangle\langle n \,|\, A \,|\, m\,\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}, \tag{13}$$

où λ est un paramètre quelconque qui apparaît dans Ω. Si A est un opérateur Hermitien, $S_0' \equiv S_0^*$, où S_0^* est la somme complexe conjuguée de S_0. Si A est anti-Hermitien, $S_0' \equiv -S_0^*$. Ces sommes ont une valeur très simple en fonction d'éléments matriciels de $|\, m\,\rangle$ seulement. La formule générale que nous démontrerons est :

$$S_0 + S_0' = \sum_n{}' \frac{\langle m|A|n\rangle\langle n|\partial\Omega/\partial\lambda|m\rangle + \langle m|\partial\Omega/\partial\lambda|n\rangle\langle n|A|m\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} - \left\langle m \left| \frac{\partial A}{\partial\lambda} \right| m \right\rangle - \frac{\partial}{\partial\lambda}(\langle m \,|\, A \,|\, m\rangle). \tag{14}$$

2° Preuve

Considérons l'élément matriciel $\langle n \,|\, \partial\Omega/\partial\lambda \,|\, m\,\rangle$. Nous pouvons l'écrire :

$$\left\langle n \left| \frac{\partial\Omega}{\partial\lambda} \right| m \right\rangle = \frac{\partial}{\partial\lambda}(\langle n \,|\, \Omega \,|\, m\rangle) - \left(\left\langle \frac{\partial n}{\partial\lambda} \middle| \Omega \middle| m \right\rangle + \left\langle n \middle| \Omega \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle \right), \tag{15}$$

où $|\, \partial n/\partial\lambda\,\rangle$ est la notation abrégée pour l'état rep-ér senté, dans la représentation de Schrödinger, par la fonction d'onde $\partial\Psi_n/\partial\lambda$, Ψ_n étant la fonction d'onde qui représente l'état $|\, n\,\rangle$. Le premier terme sur la droite de (15) est nul, puisque $|\, m\,\rangle$ est un vecteur propre de Ω et les vecteurs propres forment un ensemble orthogonal complet ($\langle m \,|\, n\,\rangle = 0$ pour $m \neq n$). Donc :

$$\begin{aligned} \left\langle n \left| \frac{\partial\Omega}{\partial\lambda} \right| m \right\rangle &= -\varepsilon_m \left\langle \frac{\partial n}{\partial\lambda} \middle| m \right\rangle - \varepsilon_n \left\langle n \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle \\ &= -\varepsilon_m \left(\frac{\partial}{\partial\lambda}\langle n \,|\, m\rangle - \left\langle n \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle \right) - \varepsilon_n \left\langle n \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle \\ &= -(\varepsilon_m - \varepsilon_n) \left\langle n \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle. \end{aligned} \tag{16}$$

Il s'ensuit que :

$$S_0 = -\sum_n{}' \langle m \,|\, A \,|\, n\,\rangle \left\langle n \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle \tag{17}$$

d'où :

$$S_0 = -\left\langle m \middle| A \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle + \langle m \,|\, A \,|\, m\,\rangle \left\langle m \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle. \tag{18}$$

De la même manière :

$$S_0' = -\left\langle \frac{\partial m}{\partial\lambda} \middle| A \middle| m \right\rangle + \langle m \,|\, A \,|\, m\,\rangle \left\langle \frac{\partial m}{\partial\lambda} \middle| m \right\rangle. \tag{19}$$

Mais $\langle m \,|\, m\,\rangle$ est une constante, quel que soit λ, et par suite :

$$S_0 + S_0' = -\left(\left\langle m \middle| A \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial m}{\partial\lambda} \middle| A \middle| m \right\rangle \right), \tag{20}$$

c'est-à-dire :

$$S_0 + S_0' = \left\langle m \middle| \frac{\partial A}{\partial\lambda} \middle| m \right\rangle - \frac{\partial}{\partial\lambda}(\langle m \,|\, A \,|\, m\rangle). \tag{21}$$

L'équation (21) fournit la preuve de la règle donnée dans l'équation (14).

Dans de nombreux calculs de perturbations il apparaît des sommes telles que (13) ou (14) dans lesquelles $\Omega \equiv H$, où l'opérateur Hermitien H est l'Hamiltonien du système, $H \equiv T + V$ (V fonction réelle). En particulier l'on a :

$$\sum_n{}' \frac{\langle m \,|\, A \,|\, n\,\rangle\langle n \,|\, \partial H/\partial\lambda \,|\, m\rangle}{E_n - E_m} = -\left\langle m \middle| A \middle| \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle, \tag{22}$$

$$\sum_n{}' \frac{\langle m \mid \partial H/\partial\lambda \mid n\rangle\langle n \mid A \mid m\rangle}{E_n - E_m} = -\left\langle \frac{\partial m}{\partial\lambda} \middle| A \middle| m \right\rangle, \quad (23)$$

$$\sum_n{}' \frac{\langle m \mid A \mid n\rangle\langle n \mid \partial H/\partial\lambda \mid m\rangle + \langle m \mid \partial H/\partial\lambda \mid n\rangle\langle n \mid A \mid m\rangle}{E_n - E_m} = \left\langle m \middle| \frac{\partial A}{\partial\lambda} \middle| m \right\rangle - \frac{\partial}{\partial\lambda}(\langle m \mid A \mid m\rangle). \quad (24)$$

Les équations (22) et (23) tiennent compte à la fois de (18) et (19) et de ce que les fonctions propres d'un Hamiltonien réel peuvent toujours être obtenues réelles (Landau et Lifshitz, 1959) ; donc :

$$\langle m \mid \partial m/\partial\lambda \rangle = \langle \partial m/\partial\lambda \mid m \rangle = 0.$$

L'équation (24) est une conséquence directe de (21). Ces trois relations sont utiles pour simplifier les sommes infinies dans lesquelles apparaît l'opérateur $\partial H/\partial\lambda$, ou tout opérateur s'écrivant sous la forme $\partial H/\partial\lambda$.

La règle que nous venons de démontrer se trouve contenue de manière implicite dans les calculs de Epstein (1954) et de Brown (1958), où il est montré que :

$$\left\langle \frac{\partial m}{\partial\lambda} \right\rangle = -\sum_n{}' \frac{\langle n \mid \partial H/\partial\lambda \mid m \rangle}{E_n - E_m} n \rangle ; \quad 25$$

de (25) on peut déduire (22) sans difficultés. Mais il semble que la règle en tant que telle n'a jamais été démontrée auparavant, ni employée dans des applications simples.

Ces applications se rencontrent dans des problèmes variés, où la règle est extrêmement utile pour simplifier certaines sommes perturbationnelles. Une première application sera examinée au chapitre II, dans l'étude par la méthode électrostatique d'un atome sphérique soumis à un champ externe uniforme ; λ est alors la coordonnée de position du noyau. Ensuite au chapitre IV la règle se révèle utile dans la comparaison des formules donnant la constante de force des molécules diatomiques. Deux autres applications sont étudiées ailleurs (Salem, 1962) ; en particulier, on peut démontrer que la règle de Clinton est actuellement un cas particulier, dans lequel λ est un facteur d'échelle η, de la règle plus générale énoncée dans ce chapitre.

CHAPITRE II

DEGRÉ DE PRÉCISION DU THÉORÈME ÉLECTROSTATIQUE POUR LES DENSITÉS ÉLECTRONIQUES APPROCHÉES

Nous avons mentionné dans l'introduction que le théorème électrostatique donne la force correcte seulement si la distribution de charge électronique a été déterminée à partir de la fonction d'onde électronique *exacte*. Si on applique le théorème de manière superficielle à des systèmes représentés par des fonctions d'onde approchées et même parfaitement convenables du point de vue de la méthode des variations, on peut obtenir des résultats totalement absurdes. Dans ce chapitre nous étudions deux exemples où des densités approximatives mènent à des forces inexactes. Nous établissons ensuite, dans le cas général, la précision que l'on doit attendre pour la force calculée à partir d'une densité dont le degré d'approximation est connu.

1° Atome sphérique dans un champ externe uniforme

A) **Théorie.** – Comme premier exemple, considérons un atome sphérique neutre placé dans un champ électrostatique uniforme d'intensité $\mathcal{E}$ que nous supposons dirigé le long de l'axe des x. Ce champ peut provenir par exemple d'une charge placée à l'infini. Dans ces conditions, nous savons par l'Électrostatique Classique qu'il n'y a pas de force agissant sur le noyau de l'atome ; un atome neutre placé dans un champ uniforme ne se déplace pas.

Mais, d'après le théorème électrostatique, la force totale agissant sur le noyau atomique est égale à la force due au champ externe, c'est-à-dire $eZ\mathcal{E}$ (Z est la charge nucléaire) dans la direction du champ, à laquelle s'ajoute la force due aux électrons et que nous pouvons calculer par la Mécanique Classique à partir de la densité de charge quantique. A première vue, il semble raisonnable d'adopter une distribution de charge sphérique pour les électrons. Cette distribution donne une force nulle sur le noyau. D'après le théorème électrostatique la force totale agissant sur le noyau est donc $eZ\mathcal{E}$ au lieu de la valeur correcte qui est zéro.

L'erreur vient de ce que nous avons omis d'employer la densité électronique correcte. En réalité le champ externe polarise le nuage électronique de telle manière que la *force sur le noyau due au nuage polarisé contrebalance exactement l'effet du champ externe*. Ce fait a été remarqué par Sternheimer (1954) entre autres. Il suffit alors d'appliquer le théorème électrostatique à la densité électronique *correcte jusqu'au premier ordre* (en $\mathcal{E}$, l'intensité du champ perturbateur) pour obtenir une force électronique $-eZ\mathcal{E}$ sur le noyau et qui annule la force externe. Le calcul est immédiat

grâce à la règle de sommation démontrée au chapitre premier et il se fait comme suit :

Pour un champ uniforme perturbateur appliqué suivant l'axe des x la fonction d'onde correcte pour l'état fondamental perturbé est donnée jusqu'au premier ordre par :

$$| m + m_1 \rangle \equiv | m \rangle + \mathcal{E} \sum_n{}' \frac{\langle n | \mu_x | m \rangle}{E_n - E_m} | n \rangle, \quad (26)$$

où $| m \rangle$ est la fonction d'onde normée qui correspond à l'état fondamental de l'atome non perturbé et μ_x est l'opérateur pour le moment dipolaire électrique, défini par :

$$\mu_x = e\left(Zx_\nu - \sum_i x_i\right); \quad (27)$$

x_ν et x_i sont respectivement les coordonnées du noyau et des électrons dans un système d'axes de coordonnées fixes dans l'espace. Il est pratique de supposer que $| m \rangle$ représente un état atomique à symétrie S.

Faisons usage maintenant du théorème électrostatique pour la densité de charge déduite de $| m + m_1 \rangle$. Bien que cette densité ne soit pas la densité perturbée exacte, elle est du moins correcte jusqu'au premier ordre en $\mathcal{E}$. La force agissant sur le noyau le long de l'axe des x est alors :

$$F = -\langle m + m_1 | \frac{\partial (H - \mathcal{E}\mu_x)}{\partial x_\nu} | m + m_1 \rangle \quad (28)$$

(voir l'équation (5) ; l'Hamiltonien total du système est ici H, l'Hamiltonien pour le système isolé, plus $(-\mathcal{E}\mu_x)$, l'énergie potentielle due au champ externe). Faisons sortir du terme de droite la force externe $eZ\mathcal{E}$ et négligeons tous les termes d'ordre $\mathcal{E}^2$; nous obtenons pour la force $F_{\text{électronique}}$ due au nuage électronique l'expression :

$$F_{\text{électronique}} = -\mathcal{E} \sum_n{}' \frac{\langle m | \mu_x | n \rangle \langle n | \dfrac{\partial H}{\partial x_\nu} | m \rangle + \text{complexe conjuguée}}{E_n - E_m}. \quad (29)$$

(L'élément matriciel $\langle m | \partial H/\partial x_\nu | m \rangle$ est nul par suite de la symétrie sphérique de $| m \rangle$ autour du noyau). L'expression (29) est immédiatement simplifiable par la règle de sommation que nous avons écrite dans (24). Nous choisissons A égal à l'opérateur Hermitien μ_x. L'on a immédiatement :

$$F_{\text{électronique}} = -\mathcal{E}[\langle m | (\partial \mu_x/\partial x_\nu) | m \rangle - \partial/\partial x_\nu (\langle m | \mu_x | m \rangle)], \quad (30)$$

c'est-à-dire, puisque l'atome n'a pas, quelle que soit sa position, de moment dipolaire électrique dans son état fondamental :

$$\begin{aligned} F_{\text{électronique}} &= -\mathcal{E}\langle m | (\partial \mu_x/\partial x_\nu) | m \rangle \\ &= -eZ\mathcal{E}. \end{aligned} \quad (31)$$

Ce résultat complète la preuve de nos assertions, du moins en ce qui concerne les termes de premier ordre : la force due aux électrons est exactement égale et opposée à la force externe ; par suite l'effet d'écran sur le champ externe par la polarisation du nuage électronique est complet. La contradiction apparente entre le procédé de Hellmann-Feynman et l'approche classique a été résolue.

B) **Calcul numérique.** — Il est intéressant d'effectuer un calcul simple de la grandeur relative des contributions des états excités $| n \rangle$, qui comprennent le spectre continu, à $F_{\text{électronique}}$ et à l'effet d'écran sur le champ externe. Tout d'abord nous remarquons que si $| m \rangle$ est un état de symétrie S, tous les $| n \rangle$ sont alors nécessairement des états à symétrie P. Ensuite nous remplaçons $\langle n | \partial H/\partial x_\nu | m \rangle$ dans (29) par $\langle n | \partial V/\partial x_\nu | m \rangle$, où V est l'opérateur pour l'énergie potentielle totale du noyau et des électrons en l'absence du champ externe, et nous écrivons :

$$\langle n | \partial V/\partial x_\nu | m \rangle = -eZ \int \rho_{nm}(\vec{r}) (\cos\theta/r^2) d\tau. \quad (32)$$

Dans (32) $\rho_{nm}(\vec{r})$ est la « densité de transition » entre $| m \rangle$ et $| n \rangle$, et θ est l'angle entre le rayon vecteur $\vec{r}$ (de longueur r), qui joint le noyau à l'élément de volume $d\tau$, et l'axe des x (La dérivation de (32) est en tous points semblable à celle de l'équation (10) : il est facilement vérifié que $\partial/\partial x_\nu \left(-\dfrac{1}{|\vec{r}_\nu - \vec{r}|}\right) = -\dfrac{\cos\theta}{r^2}$. La densité ρ dans un état donné est remplacée ici par la densité de transition entre deux états).

Par suite :

$$\begin{aligned} F_{\text{électronique}} &= -eZ\mathcal{E} \sum_n{}' (a_{mn} f_{nm} + a_{nm} f_{mn}) \\ &= -eZ\mathcal{E} \sum_n{}' (2 a_{mn} f_{nm}), \end{aligned} \quad (33)$$

où :

$$a_{mn} = -[\langle m | \mu_x | n \rangle / (E_n - E_m)]$$

et :

$$f_{nm} = -\frac{1}{eZ} \langle n | \partial V/\partial x_\nu | m \rangle = \int \rho_{mn}(\vec{r}) (\cos\theta/r^2) d\tau. \quad (34)$$

Nous pouvons maintenant procéder à un calcul direct des termes de la parenthèse de l'équation (33) et examiner la rapidité avec laquelle leur somme converge vers 1, sa valeur correcte, lorsqu'on l'étend sur des états d'énergie de plus en plus élevée. Nous choisissons comme exemples l'atome d'hydrogène et l'atome d'hélium. Dans les deux cas les quantités a_{mn} et f_{nm} (« forces

de transition ») sont faciles à calculer, les a_{mn} à partir des tableaux de forces oscillatrices et les f_{nm} par un calcul direct.

Pour l'atome d'hydrogène le procédé est extrêmement simple. Si nous employons les forces oscillatrices des transitions $1s \rightarrow np$ (Bethe et Salpeter, 1957) et les valeurs de f_{nm} calculées à partir de fonctions d'onde exactes, nous trouvons $\sum_n{}' (2a_{mn}f_{nm}) = 0{,}456$ pour les trois états excités (liés) les plus bas — voir le tableau I — et une contribution négligeable pour les états liés à énergie plus élevée. Donc les états excités np du spectre discret sont à l'origine de seulement 46 p. 100 de la force totale $F_{\text{électronique}}$ (On peut comparer ce résultat avec les 56,5 p. 100 provenant de ces états dans la somme de Thomas-Reiche-Kuhn ; voir Bethe et Salpeter, 1957). Il s'ensuit que les états du spectre continu fournissent plus de la moitié de l'effet d'écran sur le champ externe par le nuage électronique polarisé.

Pour l'hélium les quantités f_{nm} s'obtiennent à partir de fonctions d'onde approchées. Celles-ci ne satisfont pas à la règle (24) puisqu'elles ne sont pas les fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien, mais du moins on peut s'attendre à ce qu'elles conduisent à des forces d'un ordre de grandeur correct. Si nous nous limitons aux états simplement excités (un seul électron est excité), nous avons comme fonctions approchées :

$$\left.\begin{aligned} \Psi'_m &= 1s(1)1s(2) \times \text{spin} \\ \Psi'_n &= \left(1/\sqrt{2}\right)\{1s(1)\Phi_e(2) + \Phi_e(1)1s(2)\} \times \text{spin} \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Les seules contributions non nulles à a_{mn} viennent de l'ensemble de fonctions dégénérées Ψ'^{-1}_n, Ψ'^{0}_n, Ψ'^{+1}_n qui appartiennent à tout état n^1P ; parmi elles seule Ψ'^{0}_n, pour laquelle $\Phi_e = np_x$, contribue à f_{nm}. Pour cette fonction $\rho_{mn} = \sqrt{2}(1s)(np_x)$; les fonctions $1s$ et np_x étant représentées par des orbitales atomiques de Slater avec exposants respectifs β et α, l'on a :

$$f_{nm} = \left[\frac{8}{3}\beta^3(2\alpha)^{2n+1}/(2\alpha)!\right]^{\frac{1}{2}}\left[(n-1)!/(\alpha+\beta)^n\right]. \quad (36)$$

Les a_{mn} s'obtiennent grâce aux tableaux de forces oscillatrices et d'énergies de transition pour l'hélium (Dalgarno et Lynn, 1957) :

$$a_{mn} = -\frac{\langle \Psi'_m | \mu_x | \Psi'^{0}_n \rangle}{E_n - E_m} = \frac{(F/2)^{1/2}}{(\Delta E)^{3/2}}, \quad (37)$$

où F est la force oscillatrice *moyenne* pour la transition $1^1S \rightarrow n^1P$ (Bethe et Salpeter, 1957) et ΔE est l'énergie de la transition en unités atomiques.

Le tableau I donne les valeurs de a_{mn} et de f_{nm} pour les trois états excités les plus bas, ainsi que la contribution $2a_{mn}f_{nm}$ de ces états à $F_{\text{électronique}}$ (Pour les exposants de Slater, on a choisi $\beta = 1{,}675$; $\alpha = 0{,}575$, 0,333 et 0,270 respectivement pour $n = 2$, 3 et 4) [1]. On voit que la contribution totale des états P liés et simplement excités ne dépasse pas $(-0{,}28e\mathcal{Z}\mathcal{E})$, dont la majeure partie provient de l'état le plus bas, 2^1P. Puisque les états doublement excités sont caractérisés par de petites forces oscillatrices et par de larges énergies d'excitation (Dalgarno et Lynn, 1957) et puisque ρ_{nm} pour ces états est certainement très petite — ρ_{nm} serait nulle pour des fonctions orbitales moléculaires — plus des deux tiers de l'effet d'écran sur le champ externe par les électrons doivent provenir de transitions à des états excités du spectre continu. Un tel état excité serait composé par exemple d'un ion hélium He^+ accompagné par un électron libre dans un état P. Notre résultat n'est pas trop surprenant si l'on se souvient que le spectre continu contribue 75 p. 100 des forces oscillatrices dans la règle de Thomas-Reiche-Kuhn pour l'hélium (Huang, 1948).

TABLEAU I

Contribution des états liés et simplement excités à l'effet d'écran du champ externe (H *et* He).

État excité		a_{mn} (u.a.)	f_{nm} (u.a.)	$2a_{mn}f_{nm}$
(H)	$2p$. .	1,987	0,1048	0,4164
	$3p$. .	0,671	0,0255	0,0342
	$4p$. .	0,375	0,0068	0,0051
	Total .			$0{,}46 \times (-e\mathcal{Z}\mathcal{E})$
(He)	2^1P .	0,502	0,2020	0,275
	3^1P .	0,258	0,00788	0,0040
	4^1P .	0,156	0,00090	0,0003
	Total .			$0{,}28 \times (-e\mathcal{Z}\mathcal{E})$

C) **Conséquences générales.** — Évidemment, nous nous attendons à ce que la contribution $F_{\text{électronique}}$ des termes de la densité perturbée qui sont d'ordre supérieur à $\mathcal{E}$ soit nulle [2]. Ceci a été vérifié pour la contribution des termes d'ordre $\mathcal{E}^2$ par l'emploi de la fonction d'onde du deuxième ordre $|m + m_1 + m_2\rangle$ et en utilisant une technique de calcul semblable à celle qui servit à démontrer la règle pour sommes du chapitre premier.

[1] Un certain doute subsiste sur le choix des valeurs α. Ici nous avons choisi celles données par les règles de Slater ; cela semble être un procédé raisonnable bien que ces règles ne soient en fait valables que pour les atomes dans leur état fondamental.

[2] La valeur des termes d'ordre $\mathcal{E}^2$ que nous avons négligés dans (28) n'est pas nulle ; mais pour obtenir la contribution totale des termes d'ordre $\mathcal{E}^2$ il faut évidemment employer la fonction d'onde complète du second ordre.

On trouve une force égale à $-\partial/\partial x_\nu \left(-\frac{1}{2}\alpha_0 \mathcal{E}^2\right)$, où α_0 est la polarisabilité statique de l'atome ; cette force, qui est nulle, est simplement la dérivée de l'énergie Stark du deuxième ordre.

Une conséquence essentielle de cette analyse est la suivante. Afin d'appliquer le théorème électrostatique à un noyau donné placé dans un champ électrostatique, soit un champ externe comme dans l'exemple précédent, soit simplement le champ dû à une distribution de charge près du noyau (voir au chap. III l'exemple de la charge de recouvrement qui est à l'origine de la répulsion de deux atomes à couches fermées), il est nécessaire de choisir entre deux procédés :

a) Le premier procédé consiste à calculer une densité polarisée suffisamment précise pour représenter les nuages électroniques qui entourent le noyau (généralement une fonction d'onde exacte jusqu'au premier ordre doit suffire, si l'on en juge par les calculs de cette Section) et à appliquer ensuite le théorème de la manière habituelle en ayant soin de prendre pour valeur du paramètre Z le numéro atomique *vrai* du noyau ;

b) Le deuxième procédé consiste à appliquer le théorème directement pour la densité de charge non déformée : dans ce cas il est essentiel, afin de ne pas obtenir un résultat absurde, d'employer une charge nucléaire Z′ *effective*, plus petite que la vraie charge nucléaire. Nous aurions pu par exemple obtenir la force correcte (nulle) agissant sur le noyau d'hélium en présence du champ $\mathcal{E}$, si nous avions gardé le nuage électronique sous sa forme sphérique et employé $Z' = 0$ au lieu de $Z = 2$.

Dans le cas général d'un atome à plusieurs électrons et placé dans un champ perturbateur, les électrons des couches internes sont certainement polarisés de façon à masquer autant d'unités de charge du noyau qu'il y a d'électrons dans les couches en question. Ainsi l'on peut tenir compte des électrons des couches internes de la même façon que pour l'hélium : par le choix d'une charge nucléaire effective $Z' = Z - N$ (voir en particulier l'exemple des molécules diatomiques à deux électrons de valence : tableau VIII, chap. IV, où Z′ est sensiblement égal à 1). On peut traiter les couches externes de manière analogue si la perturbation est un champ externe. Si par contre il y a *recouvrement* entre la couche externe et une distribution de charge perturbatrice — comme dans le cas de la répulsion des atomes d'hélium examinée en détail au chapitre suivant — le problème est plus difficile, car il est impossible, à moins de faire un calcul détaillé, d'estimer l'étendue de la polarisation des électrons des couches externes et par suite de juger la valeur correcte Z′ à choisir.

2° L'interaction de deux systèmes moléculaires à grande distance

Feynman (1939) avait déjà remarqué qu'afin d'obtenir par son théorème les forces de dispersion de London-Van der Waals (London, 1930) entre deux atomes à grande distance, il est nécessaire de considérer dans les deux atomes la déformation de la densité électronique causée par l'interaction coulombique à longue portée entre les électrons des deux systèmes. Ici nous montrons en détail qu'il faut utiliser la densité électronique du deuxième ordre (en l'énergie d'interaction mutuelle, qui est la perturbation) pour obtenir l'énergie de dispersion par le procédé électrostatique.

Prenons deux systèmes S et S′ à une distance assez large pour que l'échange électronique de l'un à l'autre soit négligeable. Nous pouvons dénoter les états non perturbés pour le système combiné par des produits simples $|\, mm' \,\rangle$, ..., $|\, nn' \,\rangle$, ..., des fonctions propres de S et S′. Ces fonctions-produits sont les fonctions propres de H + H′, où H et H′ sont les Hamiltoniens qui conviennent respectivement à S et à S′ (Longuet-Higgins, 1956). Les énergies non perturbées correspondantes sont $(E_m + E_{m'})$, ..., $(E_n + E_{n'})$, ...

L'énergie totale de l'ensemble peut alors s'écrire en fonction de l'opérateur U pour l'interaction coulombique sous la forme :

$$W = \langle mm' \,|\, H + H' \,|\, mm' \rangle + \langle mm' \,|\, U \,|\, mm' \rangle + \sum_{nn'}{}' \frac{|\langle mm' \,|\, U \,|\, nn' \rangle|^2}{(E_n + E_{n'}) - (E_m + E_{m'})} \qquad (38)$$

(Longuet-Higgins, 1956), où :

$$\langle mm' \,|\, H + H' \,|\, mm' \rangle = W_0$$

est l'énergie totale non perturbée pour les deux systèmes, $\langle mm' \,|\, U \,|\, mm' \rangle = W_1$ est l'énergie d'interaction « électrostatique » du premier ordre, et le dernier terme représente l'énergie d'interaction W_2 de polarisation ($n = m$ ou $n' = m'$) et de dispersion ($n \neq m$, $n' \neq m'$) [1].

[1] Les forces à longue portée entre molécules dans leur état fondamental appartiennent à trois catégories différentes :

— forces électrostatiques, qui existent entre les ions (Cl^- et Na^+) ou entre des molécules portant des moments électriques multipolaires ;

— forces d'induction ou de polarisation, qui prennent lieu entre deux molécules dont l'une possède un moment polaire permanent (ou une charge) et qui sont dues à la polarisation de l'autre molécule par le champ électrique de la première ;

— forces de dispersion, enfin, ou forces de London-Van der Waals, qui existent même entre les molécules neutres et non polaires. Ces forces de dispersion s'expliquent comme provenant de la valeur moyenne de l'interaction entre un

L'accent sur le $\sum$ indique que n et n' ne sont pas simultanément égaux à m et m'.

Examinons maintenant la force qui agit sur le noyau ν du système S. Nous pouvons, en augmentant progressivement la précision, calculer la force obtenue successivement avec des densités de charge correctes jusqu'à l'ordre zéro, jusqu'au premier ordre et jusqu'au deuxième ordre en U. On trouve que ni la densité d'ordre zéro, ni celle du premier ordre, ne rendent compte des forces d'induction et de dispersion ; il faut aller jusqu'à la *densité complète du deuxième ordre* pour obtenir ces forces au moyen du théorème électrostatique. Ce résultat crée une distinction nette entre la méthode électrostatique et la méthode des variations, où la fonction d'onde du premier ordre conduit à W_2 et même à l'énergie du troisième ordre W_3 (voir Section 3 et Sinanoglu, 1961).

a) La densité de charge d'ordre zéro, qui correspond à la fonction d'onde $| mm' \rangle$, donne une force $\vec{F}_0$ agissant sur le noyau ν. Par le théorème électrostatique :

$$\vec{F}_0 = -\langle mm' | [\partial(H + H' + U)/\partial\vec{r}_\nu] | mm' \rangle, \quad (39)$$

où $\vec{r}_\nu$ est le vecteur position du noyau ν. Comme $| mm' \rangle$ est une fonction propre de $H + H'$:

$$\begin{aligned}\vec{F}_0 &= -\partial/\partial\vec{r}_\nu(\langle mm' | H + H' | mm' \rangle) \\ &\qquad - \langle mm' | \partial U/\partial\vec{r}_\nu | mm' \rangle \quad (40)\\ &= -(\partial W_0/\partial\vec{r}_\nu) - \langle mm' | \partial U/\partial\vec{r}_\nu | mm' \rangle.\end{aligned}$$

Donc la force $\vec{F}_0$ obtenue grâce à la densité de charge non perturbée, est égale à la différentielle, changée de signe, de l'énergie non perturbée W_0, moins un terme qui n'est égal qu'à une partie de la différentielle de l'énergie du premier ordre W_1 :

$$\begin{aligned}\langle mm' | \partial U/\partial\vec{r}_\nu | mm' \rangle &= \partial/\partial\vec{r}_\nu(\langle mm' | U | mm' \rangle)\\ &\quad - (\langle \partial(mm')/\partial\vec{r}_\nu | U | mm' \rangle + \text{compl. conj.})\\ &= (\partial W_1/\partial\vec{r}_\nu)\\ &\quad - (\langle \partial(mm')/\partial\vec{r}_\nu | U | mm' \rangle + \text{compl. conj.}).\end{aligned} \quad (41)$$

En général le terme entre parenthèses ne disparaît pas, car $| mm' \rangle$ n'est pas une fonction propre de U. Donc, puisque $\vec{F}_0$ est exacte jusqu'à l'ordre zéro en U seulement, nous omettrons désormais les termes d'ordre U dans (39) et nous écrivons :

$$\vec{F}_0 = -\langle mm' | [\partial(H + H')/\partial\vec{r}_\nu] | mm' \rangle = -\partial W_0/\partial\vec{r}_\nu. \quad (42)$$

b) Le calcul de la force $\vec{F}_1$ obtenue par la densité correcte jusqu'au premier ordre en U se fait à partir de la fonction d'onde du premier ordre :

$$\begin{aligned}| (mm') + (mm')_1 \rangle &= | mm' \rangle\\ &\quad + \sum_{nn'}{}' \frac{\langle nn' | U | mm' \rangle}{(E_n + E_{n'}) - (E_m + E_{m'})} | nn' \rangle,\end{aligned} \quad (43)$$

avec :

$$\vec{F}_1 = -\langle (mm') + (mm')_1 | \frac{\partial(H + H' + U)}{\partial\vec{r}_\nu} | (mm') + (mm')_1 \rangle. \quad (44)$$

Comme dans le cas des termes d'ordre U pour $\vec{F}_0$, les termes d'ordre U^2 dans $\vec{F}_1$ sont différents de zéro et leur somme ne peut être écrite sous la forme d'une dérivée d'énergie. Nous sommes donc obligés de nous limiter aux termes d'ordre U et d'écrire :

$$\begin{aligned}\vec{F}_1 = \vec{F}_0 &- (\langle (mm')_1 | \frac{\partial(H + H')}{\partial\vec{r}_\nu} | (mm') \rangle + \text{c. c.})\\ &- \langle mm' | \partial U/\partial\vec{r}_\nu | mm' \rangle.\end{aligned} \quad (45)$$

Mais (43) donne :

$$\begin{aligned}&\{\langle (mm')_1 | [\partial(H + H')/\partial\vec{r}_\nu] | (mm') \rangle + \text{c. c.}\} =\\ &\sum_{nn'}{}' \frac{\langle mm' | U | nn' \rangle \langle nn' | [\partial(H + H')/\partial\vec{r}_\nu] | mm' \rangle + \text{c. c.}}{(E_n + E_{n'}) - (E_m + E_{m'})} \quad (46)\\ &= -\langle mm' | (\partial U/\partial\vec{r}_\nu) | mm' \rangle + \partial/\partial\vec{r}_\nu(\langle mm' | U | mm' \rangle)\end{aligned}$$

par la règle de sommation énoncée dans (24). Par suite :

$$\begin{aligned}\vec{F}_1 &= \vec{F}_0 - \partial/\partial\vec{r}_\nu(\langle mm' | U | mm' \rangle)\\ &= -\partial(W_0 + W_1)/\partial\vec{r}_\nu.\end{aligned} \quad (47)$$

Il s'ensuit que la densité du premier ordre détermine la dérivée de l'énergie correctement jusqu'au premier ordre seulement : F_1 est la force correcte jusqu'au premier ordre et représente essentiellement la force électrostatique due à l'interaction des moments permanents des deux systèmes. On n'obtient ni les forces d'induction ni les forces de dispersion par la densité du premier ordre. Certains termes d'ordre U^2 apparaissent, il est vrai, mais ils ne peuvent être égalés à $\partial W_2/\partial\vec{r}_\nu$.

c) Finalement la force F_2 donnée par la densité de charge correcte jusqu'au *deuxième ordre* est :

$$\begin{aligned}F_2 = -\langle (mm') + (mm')_1 + (mm')_2 | &\frac{\partial(H + H' + U)}{\partial\vec{r}_\nu}\\ &| (mm') + (mm')_1 + (mm')_2 \rangle,\end{aligned} \quad (48)$$

où $| (mm')_2 \rangle$ est la correction du second ordre à la fonction non perturbée $| mm' \rangle$. Dans l'expression (48)

---

moment « instantané » sur une des molécules (et dû aux fluctuations de la distribution électronique) et le moment « instantané » induit sur l'autre molécule et réciproquement.

Les forces de dispersion sont déterminées par l'énergie mutuelle des « densités de transition » de chaque molécule (Longuet-Higgins, 1956).

certains termes (d'ordre 1 et U) ont déjà été inclus dans le calcul précédent ; ils conduisent à F_1. Il reste à calculer les termes d'ordre U^2. Le calcul de ces termes est long, mais procède systématiquement (Salem et Wilson, 1962) ; il aboutit à :

$$\partial/\partial\vec{r}_\nu\left(-\sum_{nn'}{}' \frac{|\langle mm'|U|nn'\rangle|^2}{(E_n+E_{n'})-(E_m+E_{m'})}\right).$$

Par suite :

$$\vec{F}_2 = -\partial(W_0+W_1+W_2)/\partial\vec{r}_\nu. \qquad (49)$$

En définitive, il est nécessaire que la densité de charge soit correcte jusqu'au deuxième ordre afin de tenir compte des forces qui correspondent aux énergies d'induction et de dispersion. Chaque fois l'ordre de précision de la force calculée se trouve être égal à celui de la densité de charge utilisée pour le calcul.

3° Théorème électrostatique et densité de charge d'ordre *n*

Le développement de la Section précédente est indépendant de la forme détaillée de la perturbation U. La nécessité d'utiliser la densité correcte jusqu'au deuxième ordre pour obtenir la force correcte jusqu'au même ordre constitue donc une règle générale pour la méthode électrostatique.

En fait, on peut énoncer le théorème général suivant : en présence d'une perturbation, la fonction d'onde correcte jusqu'à l'ordre n conduit à la force correcte d'ordre n, mais d'ordre n seulement, par la méthode électrostatique. Ainsi, pour calculer une force que l'on veut correcte jusqu'à l'ordre n, il faut employer la fonction d'onde correcte aussi jusqu'à l'ordre n. Ce résultat peut se démontrer à partir d'un autre théorème bien connu : à savoir que pour une fonction d'onde approchée et d'ordre ε, la valeur moyenne d'un opérateur arbitraire qui ne commute pas avec l'Hamiltonien est correcte jusqu'à l'ordre ε seulement (l'énergie, par contre, est correcte jusqu'à l'ordre ε^2 : Sinanoğlu, 1961). La preuve pour les forces électrostatiques procède comme suit :

En présence d'une perturbation U, on commet une erreur d'ordre $\varepsilon = U^{n+1}$ si l'on remplace la fonction d'onde vraie, soit $|M\rangle$ ($|M\rangle$ est la fonction propre de l'Hamiltonien total $\mathcal{H}$, qui comprend U), par la fonction d'onde d'ordre n, $|M^{(n)}\rangle$. Nous pouvons donc écrire :

$$|M\rangle = |M^{(n)}\rangle + \varepsilon|X\rangle, \qquad \langle M^{(n)}|X\rangle = 0. \quad (50)$$

Mais d'après le théorème électrostatique la force correcte en présence de U est :

$$\vec{\mathcal{F}} = -\langle M|(\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r})|M\rangle. \qquad (51)$$

Par suite :

$$\vec{\mathcal{F}} = -\langle M^{(n)}|(\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r})|M^{(n)}\rangle - \varepsilon(\langle M^{(n)}|(\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r})|X\rangle + \langle X|(\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r})|M^{(n)}\rangle) + O(\varepsilon^2). \qquad (52)$$

Les termes entre parenthèses sont différents de zéro ; par exemple :

$$\varepsilon\langle X|(\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r})|M^{(n)}\rangle = \varepsilon\langle X|(\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r})|M\rangle \qquad (53)$$

jusqu'à l'ordre ε^2 et l'élément matriciel $\langle X|(\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r})|M\rangle$ ne pourrait être nul que si $|M\rangle$ était une fonction propre de $\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r}$. Ceci nécessiterait que les opérateurs $\mathcal{H}$ et $\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r}$ commutent, ce qui n'est pas le cas ; $|M\rangle$ n'est donc pas une fonction propre de $\partial\mathcal{H}/\partial\vec{r}$. Si nous appelons alors $\vec{\mathcal{F}}^{(n)}$ la force approchée calculée à partir de $|M^{(n)}\rangle$, nous voyons par (52) que :

$$\vec{\mathcal{F}} - \vec{\mathcal{F}}^{(n)} = O(\varepsilon) = O(U^{n+1}), \qquad (54)$$

ce qui prouve notre affirmation.

Ce résultat s'applique à l'exemple simple étudié dans la première section de ce chapitre. Lorsque nous avons employé la densité de charge non perturbée, nous avons trouvé une force inexacte $eZ\mathcal{E}$. Mais cette force est du premier ordre en $\mathcal{E}$ et nous venons de démontrer qu'il fallait utiliser la densité du premier ordre pour calculer correctement la force du premier ordre. En effet, si on emploie maintenant pour le calcul la fonction d'onde du premier ordre écrite dans (26), on obtient une force $\vec{F}_1 = eZ\mathcal{E} - eZ\mathcal{E} = 0$, correcte jusqu'au premier ordre en $\mathcal{E}$ (et en fait jusqu'à tous les ordres).

4° Conclusion

En définitive, nous pouvons conclure de ce chapitre que l'approche électrostatique semble être une méthode de calcul plus « faible » que la méthode des variations. Alors que la méthode électrostatique, si l'on part de la fonction d'onde d'ordre n, détermine des différentielles d'énergies correctes jusqu'au $n^{\text{ième}}$ ordre seulement, la seconde méthode, avec la même fonction d'onde, conduit à des énergies correctes jusqu'à l'ordre $2n+1$ (Sinanoğlu, 1961). On doit remarquer cependant que, s'il est vrai qu'un calcul électrostatique à partir de densités trop approchées mène à des résultats absurdes pour l'interaction d'un atome avec un champ externe ou avec un autre atome éloigné, dans d'autres cas, avec d'autres types de perturbations, des densités approchées peuvent produire des erreurs moins sévères. Il est possible par exemple qu'il soit moins nuisible de négliger les corrélations électroniques *internes* que les corrélations électroniques externes.

De plus, bien que la méthode électrostatique apparaisse pleine de pièges dangereux lors de tout calcul rigoureusement quantitatif, les deux chapitres suivants démontrent à quel point elle est un outil de valeur pour découvrir les propriétés qualitatives des forces inter- et intra-moléculaires.

CHAPITRE III

LE CALCUL DES FORCES DE RÉPULSION INTERMOLÉCULAIRE

1° Introduction

Dans ce chapitre, nous appliquons le théorème électrostatique à l'étude qualitative du comportement des forces de répulsion à faible portée entre molécules polyatomiques. Pour les molécules neutres et à couches fermées, que nous considérons ici, ces forces naissent lors du recouvrement des nuages électroniques et sont répulsives à cause du Principe d'Exclusion. Nous allons voir que l'on peut obtenir un net aperçu de la variation de ces forces en fonction de la configuration des molécules, si on les interprète au moyen des modifications apportées par le recouvrement à la distribution de charge électronique totale. L'emploi de la distribution électronique pour le calcul des interactions électrostatiques est justifié précisément par le théorème électrostatique.

Dans la Section 2 nous examinerons le cas très simple de deux atomes d'hélium à courte distance l'un de l'autre. Nous montrerons que la contribution la plus importante aux forces de répulsion provient de la réduction en densité électronique combinée dans la région de recouvrement. Ce résultat peut se généraliser. Dans les Sections 3 et 4 nous appliquerons l'analyse précédente à deux situations différentes : l'interaction de deux molécules du type « paraffinique », à orbitales atomiques localisées ; et l'interaction de deux molécules à orbitales délocalisées — l'exemple le plus simple étant celui de deux molécules d'hydrogène. Nous verrons que le comportement des forces de répulsion est bien différent dans les deux cas considérés.

2° L'exemple de deux atomes d'hélium

Considérons, comme exemple, l'interaction à faible portée de deux atomes d'hélium A et B. Nous construisons les orbitales moléculaires orthonormées pour le système combiné :

$$\left.\begin{aligned}\Psi_g &= (2+2S)^{-\frac{1}{2}}(\Phi_A+\Phi_B)\\ \Psi_u &= (2-2S)^{-\frac{1}{2}}(\Phi_A-\Phi_B)\end{aligned}\right\} \qquad (55)$$

où Φ_A et Φ_B sont les orbitales atomiques normées (et supposées réelles) pour les atomes A et B pris séparément et S est l'intégrale de recouvrement $\int \Phi_A \Phi_B d\tau$.

Les orbitales Ψ_g et Ψ_u contiennent chacune deux électrons. La densité électronique totale à un point donné de l'espace est donc (en unités atomiques) :

$$\rho = 2(1-S^2)^{-1}\left(\Phi_A^2+\Phi_B^2-2S\Phi_A\Phi_B\right), \qquad (56)$$

où, tout comme les fonctions Φ, la fonction ρ dépend des coordonnées du point considéré.

D'après le théorème électrostatique la force qui agit sur le noyau A (dont la charge est + 2) le long de l'axe internucléaire AB est :

$$F_{(A)}(R) = -\frac{4}{R^2} + \frac{4}{1-S^2}\left(\int \frac{\Phi_A^2 \cos\theta_A}{r_A^2}\,d\tau + \int \frac{\Phi_B^2 \cos\theta_A}{r_A^2}\,d\tau - 2S\int \frac{\Phi_A\Phi_B \cos\theta_A}{r_A^2}\,d\tau\right). \qquad (57)$$

Ici R est la distance internucléaire et θ_A l'angle entre le vecteur AB et le rayon vecteur (de longueur r_A) joignant A à l'élément de volume $d\tau$ (fig. 1). L'équation (57) est une conséquence directe du théorème électrostatique tel qu'il est écrit dans (10) : la quantité $\cos\theta_A/r_A^2$ n'est autre que $-\partial/\partial X_A\,(-1/r_A)$, c'est-à-dire la composante le long de l'axe internucléaire de la force due à une unité de charge négative placée dans l'élément de volume $d\tau$.

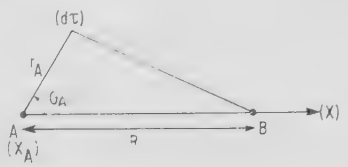


FIG. 1. — *Coordonnées pour deux atomes d'hélium.*

Ainsi, pour une fonction Φ donnée, on peut facilement calculer numériquement la valeur de F. Si Φ est une fonction d'onde à symétrie sphérique, la première intégrale est nulle ; les deux autres intégrales ont été calculées, pour des fonctions du type 1*s* en particulier, par Coulson (1942). Nous choisissons comme exemples les deux fonctions :

$$\Phi = (Z^3/\pi)^{\frac{1}{2}} \exp(-Zr), \qquad Z = 27/16,$$

qui est la meilleure fonction $1s$ que l'on puisse obtenir par la méthode des variations (Kellner, 1927) et :

$$\Phi = \left(N/\pi\sqrt{2}\right)[\exp(-Zr) + c\exp(-kZr)],$$

($Z = 1{,}455799$; $k = 2{,}00$; $c = 0{,}60$; $N = 2{,}968466$), obtenue par Green, Mulder, Lewis et Woll (1954). Cette dernière fonction conduit pratiquement à l'énergie de Hartree-Fock pour un atome d'hélium isolé. Le tableau II établit la comparaison entre les résultats calculés pour ces fonctions à partir de (57) et les valeurs expérimentales (Mason et Rice, 1954 ; Amdur et Harkness, 1954). Le « diamètre de collision » à faible vélocité entre deux atomes d'hélium, c'est-à-dire la distance internucléaire qui correspond à une énergie potentielle d'interaction nulle, est d'environ 5 unités atomiques (valeur moyenne de différents résultats expérimentaux). Dans le tableau III sont données les valeurs de l'intégrale de recouvrement S.

TABLEAU II

Forces entre deux atomes d'hélium (unités : 10^{-5} dynes) (1).

R (u. a.)	Valeurs observées	Calculs de ce chapitre	
		$\Phi = 1s_Z$ (2)	$\Phi = N'(1s_Z + c'1s_{kZ})$ (3)
2,5	60,79 (4) ; 64,31 (5)	57,82	75,00
3,0	21,35 (4) ; 18,14 (5)	15,64	23,82
3,5	7,496 (4)	4,054	7,382
4,0	2,632 (4)	1,011	2,233
4,5	0,924 (4)	0,246	0,661
5,0	0,325 (4)	0,0575	0,192

(2) $Z = 1{,}6875$.
(3) $Z = 1{,}455799$; $k = 2{,}00$; $c' = 0{,}212132$; $N' = 0{,}8449869$.
(4) Mason et Rice (1954).
(5) Amdur et Harkness (1954).

TABLEAU III

Valeurs de l'intégrale de recouvrement.

R (u. a.)	$\Phi = 1s_Z$	$\Phi = N'(1s_Z + c'1s_{kZ})$
2,5	0,1641	0,1966
3,0	0,09245	0,1200
3,5	0,05046	0,07149
4,0	0,02686	0,04178
4,5	0,01409	0,02403
5,0	0,00718	0,01364

(1) 1 dyne = $1{,}2139.10^2$ u. a.

On voit d'abord (tableau II) qu'aux plus grandes distances, la fonction d'onde la plus simple conduit à des forces trop faibles. La densité de charge électronique est en effet trop condensée autour de chaque noyau et le recouvrement est sous-estimé ; on pourrait corriger ce défaut en ajoutant dans les fonctions atomiques Φ un terme pour la corrélation électronique. La fonction d'onde plus compliquée conduit cependant à un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales. Aux distances rapprochées, pour lesquelles le recouvrement devient important, et l'une et l'autre fonction donnent une répulsion trop large, car on n'a pas tenu compte des effets de polarisation qui tendraient à « relâcher » les nuages électroniques et à diminuer la force intermoléculaire. Mais nous sommes surtout intéressés ici par les aspects qualitatifs de ces résultats numériques. Si nous considérons à la fois le tableau II et le tableau III, nous remarquons que la *répulsion interatomique augmente très rapidement dès que le recouvrement s'établit* et qu'ainsi les distances internucléaires qui se présentent dans la plupart des problèmes physiques – disons entre 3,5 u. a., distance qui correspond à une énergie potentielle intermoléculaire égale à plusieurs fois kT, et 5,0 u. a. — *correspondent à la région de très faible recouvrement.* En pratique, donc, *nous pouvons nous occuper uniquement des petites valeurs de S.* Nous supposerons que cette hypothèse est valable pendant tout le chapitre.

Afin d'apercevoir clairement les conséquences fondamentales provoquées par le recouvrement des nuages électroniques appartenant aux deux atomes, nous développons maintenant la densité électronique jusqu'à l'ordre S^2 :

$$\rho \simeq 2\left(\Phi_A^2 + \Phi_B^2\right) - 4S\Phi_A\Phi_B + 2S^2\left(\Phi_A^2 + \Phi_B^2\right) \quad (58)$$

ou bien :

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho\left(\int \Delta\rho d\tau = 0\right), \quad (59)$$

où ρ_0 est la densité électronique « non perturbée » $2\left(\Phi_A^2 + \Phi_B^2\right)$ et :

$$\Delta\rho \simeq 2S^2\left(\Phi_A^2 + \Phi_B^2\right) - 4S\Phi_A\Phi_B \quad (60)$$

est le changement en densité électronique produit par l'interaction moléculaire. L'intégrale de $\Delta\rho$ étendue à tout l'espace s'annule, car le nombre total d'électrons est constant. Par suite la conséquence principale du recouvrement est un empilement de charge négative *sur* les deux atomes et une perte de charge négative *entre* les atomes. On a montré les différentes parties de la distribution électronique dans la figure 2, où on a dessiné des sphères autour des noyaux pour représenter les nuages électroniques.

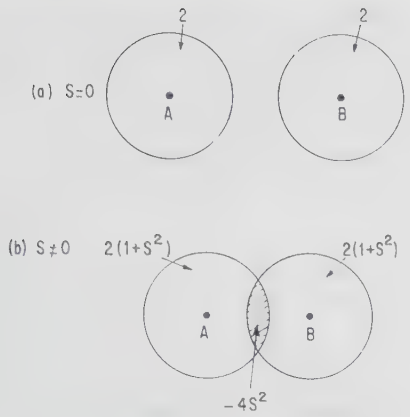


FIG. 2. — *Recouvrement de deux atomes d'hélium.*

Nous pouvons aussi développer la force agissant sur le noyau A en puissances de S. Si nous supposons que Φ_A et Φ_B ont la symétrie sphérique, nous obtenons :

$$F_A = \left[-\frac{4}{R^2} + 4\int \frac{\Phi_B^2 \cos\theta_A}{r_A^2} d\tau \right] + 4S^2 \int \frac{\Phi_B^2 \cos\theta_A}{r_A^2} d\tau - 8S \int \frac{\Phi_A \Phi_B \cos\theta_A}{r_A^2} d\tau = F_1 + F_2 + F_3, \quad (61)$$

où F_1 est la force de répulsion sur le noyau A provenant du noyau B et de son nuage électronique (dont l'effet d'écran sur B n'est pas complet pour les valeurs finies de R) ; F_2 est la force d'attraction sur A provenant de la charge négative supplémentaire parvenue sur Φ_B ; finalement F_3 est la force de répulsion provenant de la charge positive $4S\Phi_A\Phi_B$ entre les deux noyaux à charge positive. On peut calculer la grandeur relative de ces forces à partir de la fonction d'onde la plus simple, $\Phi = 1s_Z$ (tableau IV). La force F_1 est négligeable, tant que le recouvrement est faible, car le noyau A ne pénètre pratiquement pas le nuage électronique du noyau B. Les forces F_2 et F_3 sont toutes deux d'ordre S^2, mais la densité de charge $\Phi_A\Phi_B$ est bien plus près de A que ne l'est Φ_B^2 et F_3 est bien plus large que F_2. Par conséquent, dans une première approximation :

$$F_A \simeq F_3 = -8S \int \frac{\Phi_A \Phi_B \cos\theta_A}{r_A^2} d\tau. \quad (62)$$

Cet exemple fait ressortir que la contribution la plus importante aux forces de répulsion *provient de la charge positive effective dans la région de recouvrement.* Si l'on veut comprendre le comportement des forces de répulsion, particulièrement leurs propriétés d'additivité (voir Sections 3 et 4), il est essentiel de connaître la densité de recouvrement. Le calcul de cette densité se fait sans difficultés quand on peut facilement construire, pour l'ensemble du système, des orbitales orthonormales à partir des orbitales appartenant aux systèmes isolés, comme dans l'exemple précédent. Dans le cas général, il devient très difficile d'obtenir explicitement cet ensemble d'orbitales orthonormales et il vaut mieux chercher à obtenir la densité de charge, pour la situation avec recouvrement, directement en fonction des orbitales initiales. Une telle méthode a été élaborée par Longuet-Higgins (1960). Les résultats sont les suivants :

Soit $\chi_1, \ldots, \chi_n$ un ensemble d'orbitales normées (réelles) appartenant aux différentes molécules d'un ensemble avec recouvrement. Ces orbitales sont, soit atomiques, soit moléculaires, mais à partir du moment où un recouvrement s'établit, elles ne sont plus orthogonales. Les intégrales de recouvrement entre les orbitales χ_i sont définies par :

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau. \quad (63)$$

Si les molécules ne se recouvraient pas, la densité totale serait :

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^{n} \chi_i^2, \quad (64)$$

TABLEAU IV

Diverses contributions à la force répulsive entre deux atomes d'hélium (forces en unités atomiques ; 1 u. a. = 8,238 × 10⁻³ dynes).

R (u. a.)	S (u. a.)	F_1 (rep.)	F_2 (attr.)	F_3 (rep.)	$F_1 + F_2 + F_3$	F_A
2,5	0,164115	— 0,006242	0,017069	— 0,79293	— 0,068466	— 0,070188
3,0	0,092445	— 0,001110	0,003789	— 0,021517	— 0,018837	— 0,018991
3,5	0,050457	— 0,000200	0,000831	— 0,005540	— 0,004909	— 0,004921
4,0	0,026857	— 0,000036	0,000180	— 0,001371	— 0,001224	— 0,001227
4,5	0,014091	— 0,000007	0,000039	— 0,000331	— 0,000298	— 0,000298
5,0	0,0007184	— 0,000001	0,000008	— 0,000077	— 0,000070	— 0,000070

en supposant que chaque orbitale $\chi_1, \ldots, \chi_n$ contient deux électrons appariés. En présence du recouvrement, on trouve (jusqu'au deuxième ordre en S_{ij}) :

$$\rho = 2\Big[\sum_i \chi_i^2 + \sum_i \sum_{i \neq j} \left(S_{ij}^2 \chi_j^2 - S_{ij}\chi_i\chi_j\right)\Big] \qquad (65)$$
$$= \rho_0 + \Delta\rho,$$

où :

$$\Delta\rho = 2\sum_i \sum_{i<j} \{ S_{ij}^2(\chi_i^2 + \chi_j^2) - 2S_{ij}\chi_i\chi_j \}. \qquad (66)$$

Ce résultat est évidemment une généralisation des expressions (59) et (60). Des équations (65) et (66) il ressort que le recouvrement d'orbitales remplies, comme χ_i, produit un changement en densité électronique $\Delta\rho$ qui comprend deux parties : la première est un empilement de charge *sur* les orbitales qui se recouvrent, et la seconde une perte de charge négative dans la région du recouvrement, *entre* les orbitales, là où $\chi_i\chi_j$ a une valeur appréciable.

3° Application aux forces entre molécules à orbitales localisées ; additivité locale

Nous allons maintenant appliquer les résultats de la 2e Section à plusieurs cas typiques. Notre intérêt principal est d'analyser les forces de répulsion intermoléculaire en fonction des forces élémentaires *entre paires d'atomes*. Le problème est de savoir dans quelles conditions la force de répulsion entre deux molécules polyatomiques est *localement additive*. Par définition, la force totale entre deux molécules est localement additive si, et seulement si, elle est simplement la somme des forces élémentaires entre paires d'atomes (ou d'orbitales atomiques), un des atomes appartenant à chacune des deux molécules en contact.

Nous examinerons deux différents types de situation. Dans le premier cas, la densité électronique des molécules en interaction est adéquatement représentée par des orbitales localisées (exemple : les paraffines) et l'on suppose qu'une orbitale de la première molécule ne recouvre une orbitale de la seconde qu'en une seule région interatomique de l'espace. Dans le second cas (4e Section), la densité de chaque molécule est représentée par des orbitales moléculaires *délocalisées* et ces orbitales peuvent se recouvrir avec celles d'une autre molécule en *deux ou plusieurs régions interatomiques distinctes*.

Un exemple très simple, mais assez peu réaliste, d'une situation du premier genre est l'interaction de deux rangées d'atomes à couches fermées, disons des atomes d'hélium. Nous remarquons d'abord qu'il y a une seule région de recouvrement entre deux atomes donnés. Nous supposons de plus que toutes les densités de recouvrement atomique occupent des régions différentes dans l'espace (hypothèse raisonnable pour un recouvrement intermoléculaire faible). De (66) il résulte alors que la densité de recouvrement pour une paire quelconque est celle que l'on aurait si cette paire était isolée. Dans (66) $\Delta\rho$ apparaît comme une *somme* de termes pour *paires d'atomes* seulement, $-2\sum_i \sum_{i<j} S_{ij}\chi_i\chi_j$; il n'y a pas de termes reliant trois atomes tant que χ_i et χ_j sont des orbitales monoatomiques. Mais nous avons vu que la densité de recouvrement détermine effectivement la force de répulsion. Donc l'énergie totale d'interaction est aussi la somme de toutes les énergies d'interaction entre paires et par suite la force entre deux rangées d'atomes à couches fermées est localement additive. Ce résultat est valable par exemple pour de longs hydrocarbures paraffiniques, mais les unités d'interaction seront alors les liaisons plutôt que les atomes.

Avec les mêmes hypothèses on peut généraliser ces résultats aux interactions entre une distribution quelconque d'atomes à couches fermées, par exemple l'interaction entre n atomes d'hélium ou d'un autre gaz rare. L'additivité des forces de répulsion justifie alors, jusqu'à un certain degré, l'hypothèse usuelle de la théorie des gaz imparfaits — à savoir que l'énergie potentielle totale est la *somme* des contributions élémentaires provenant de toutes les paires d'atomes.

4° Application aux forces entre molécules à orbitales délocalisées. Interaction entre deux molécules d'hydrogène

Nous considérons maintenant un second genre de situation, dans laquelle les molécules sont chacune décrites par des orbitales moléculaires qui recouvrent entièrement la charpente moléculaire. Les orbitales de deux molécules différentes peuvent maintenant se recouvrir en plusieurs régions distinctes, et ceci conduit à des résultats surprenants et entièrement différents de ceux de la Section précédente. Comme exemple nous avons choisi le cas le plus simple : l'interaction entre deux molécules d'hydrogène et sa variation en fonction de la configuration relative des deux molécules.

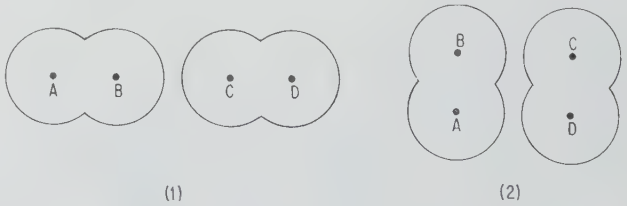


FIG. 3. — *Molécules d'hydrogène dans deux configurations différentes. (1) Bout-à-bout ; (2) Opposées et parallèles.*

Examinons les deux configurations de la figure 3. Nous supposons que le recouvrement en « diagonale » est négligeable et que seuls les atomes d'hydrogène opposés (B et C dans (1) ; B et C, A et D dans (2)) se recouvrent. La force de répulsion intermoléculaire est *localement* additive si, et seulement si, la force intermoléculaire dans (2) se trouve être la somme des interactions $A \leftrightarrow D$ et $B \leftrightarrow C$ que l'on aurait calculées séparément. Par suite, en supposant que le recouvrement de B avec C est identique dans les deux configurations (1) et (2), l'additivité locale exige que la force répulsive calculée pour (2) soit le double de celle calculée pour (1). Nous effectuons maintenant le calcul.

Les deux électrons de chaque molécule sont supposés appartenir à une fonction orbitale moléculaire. Si nous appelons les deux molécules respectivement I et II, ces orbitales s'écrivent respectivement :

$$\left.\begin{aligned} \chi_{\mathrm{I}} &= (2+2\Delta)^{-\frac{1}{2}}(\Phi_{\mathrm{A}}+\Phi_{\mathrm{B}}) \\ \text{et :}\quad \chi_{\mathrm{II}} &= (2+2\Delta)^{-\frac{1}{2}}(\Phi_{\mathrm{C}}+\Phi_{\mathrm{D}}) \end{aligned}\right\} \qquad (67)$$

pour I et II. Les fonctions Φ sont des orbitales atomiques centrées sur les atomes d'hydrogène, et :

$$\Delta = \int \Phi_{\mathrm{A}}\Phi_{\mathrm{B}}d\tau = \int \Phi_{\mathrm{C}}\Phi_{\mathrm{D}}d\tau \qquad (68)$$

est l'intégrale de recouvrement à l'intérieur de l'une ou l'autre molécule. Quand un recouvrement s'établit entre les nuages électroniques des deux molécules, l'orthogonalité de χ_{I} et χ_{II} disparaît et la densité électronique totale s'écrit, compte tenu de (65) et (66) :

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho,$$

où :

$$\Delta\rho = 2S^2(\chi_{\mathrm{I}}^2 + \chi_{\mathrm{II}}^2) - 4S\chi_{\mathrm{I}}\chi_{\mathrm{II}} \quad \left(S = \int \chi_{\mathrm{I}}\chi_{\mathrm{II}}d\tau\right). \qquad (69)$$

Si nous introduisons les intégrales de recouvrement pour orbitales *atomiques* :

$$\sigma_{\mathrm{BC}} = \int \Phi_{\mathrm{B}}\Phi_{\mathrm{C}}d\tau, \qquad \sigma_{\mathrm{AD}} = \int \Phi_{\mathrm{A}}\Phi_{\mathrm{D}}d\tau, \qquad (70)$$

nous trouvons une perte de densité électronique entre les deux molécules égale à :

$$-4S\chi_{\mathrm{I}}\chi_{\mathrm{II}} = -(1+\Delta)^{-2}(\sigma_{\mathrm{BC}}+\sigma_{\mathrm{AD}})(\Phi_{\mathrm{B}}\Phi_{\mathrm{C}}+\Phi_{\mathrm{A}}\Phi_{\mathrm{D}}). \qquad (71)$$

de répulsion n'est pas localement additive puisqu'elle ne peut s'écrire comme une somme de termes relatifs aux seules interactions $\Phi_{\mathrm{B}} \leftrightarrow \Phi_{\mathrm{C}}$ et $\Phi_{\mathrm{A}} \leftrightarrow \Phi_{\mathrm{D}}$.

Dans la figure 4, on voit la distribution électronique du recouvrement dans les deux configurations ; elle a été obtenue par une intégration de (71) étendue à tout l'espace. On a supposé que σ_{BC} est égal à la même valeur σ dans les deux configurations. Dans la première

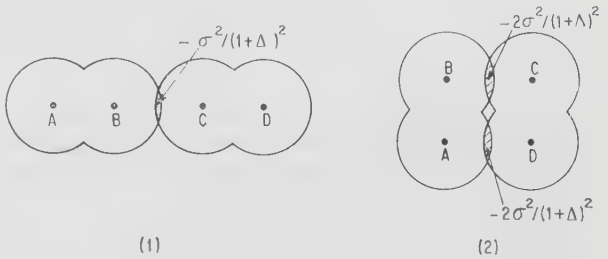


FIG. 4. — *Charges de recouvrement pour deux molécules d'hydrogène.*

configuration (1), la perte de charge négative entre les noyaux B et C mène à une répulsion qui est proportionnelle à $-\sigma^2/(1+\Delta)^2$. Pour la deuxième configuration, (2), la perte de charge vaut $-2\sigma^2/(1+\Delta)^2$ dans *chaque* région de recouvrement et par conséquent la répulsion intermoléculaire totale est proportionnelle à $-4\sigma^2/(1+\Delta)^2$, le *double* de ce que l'on avait prévu dans l'hypothèse d'additivité locale. Nous concluons donc que la force de répulsion entre deux molécules d'hydrogène est localement *non additive*.

Il reste à vérifier que cette propriété de non-additivité locale ne dépend pas des fonctions d'onde choisies pour représenter les molécules en interaction. Il est intéressant de reconsidérer le même problème, mais en employant cette fois la méthode des « fonctions de liaison ». Représentons les mêmes molécules d'hydrogène (fig. 3) par les fonctions d'onde :

$$\left.\begin{aligned} \chi_{\mathrm{I}}(12) &= \left(1/\sqrt{2}\right)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \text{et :}\quad \chi_{\mathrm{II}}(34) &= \left(1/\sqrt{2}\right)[\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)] \end{aligned}\right\} \qquad (72)$$

où χ_{I} et χ_{II} sont maintenant des fonctions purement covalentes du type Heitler-London :

$$\left.\begin{aligned} \chi_{\mathrm{I}}(12) &= (2+2\Delta^2)^{-\frac{1}{2}}[\Phi_{\mathrm{A}}(1)\Phi_{\mathrm{B}}(2) + \Phi_{\mathrm{B}}(1)\Phi_{\mathrm{A}}(2)] \\ \chi_{\mathrm{II}}(34) &= (2+2\Delta^2)^{-\frac{1}{2}}[\Phi_{\mathrm{C}}(3)\Phi_{\mathrm{D}}(4) + \Phi_{\mathrm{D}}(3)\Phi_{\mathrm{C}}(4)] \end{aligned}\right\} \left(\Delta = \int \Phi_{\mathrm{A}}\Phi_{\mathrm{B}}d\tau = \int \Phi_{\mathrm{C}}\Phi_{\mathrm{D}}d\tau\right). \qquad (73)$$

Cette densité de recouvrement comprend des termes croisés $\sigma_{\mathrm{BC}}\Phi_{\mathrm{A}}\Phi_{\mathrm{D}}$ et $\sigma_{\mathrm{AD}}\Phi_{\mathrm{B}}\Phi_{\mathrm{C}}$. Donc la force totale

On construit ensuite la fonction d'onde pour le système composé par les deux molécules et on obtient ρ sans

difficultés (Salem, 1961). Les calculs donnent le résultat habituel :

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho,$$

où maintenant :

où $\sigma_{rr'} = \int \Phi_r \Phi_{r'} d\tau$ est l'intégrale de recouvrement *atomique* pour les orbitales atomiques Φ_r (dans la molécule I) et $\Phi_{r'}$ (dans la molécule II). La somme double s'étend sur tous les couples $(\Phi_s, \Phi_{s'})$ qui se recouvrent

$$\begin{aligned}\Delta\rho = \frac{1}{2}(1+\Delta^2)^{-3}\{&(\Phi_A^2+\Phi_D^2)(\sigma_{AD}^2+2\Delta^2\sigma_{AD}\sigma_{BC}-\Delta^2\sigma_{BC}^2)+(\Phi_B^2+\Phi_C^2)(\sigma_{BC}^2+2\Delta^2\sigma_{AD}\sigma_{BC}-\Delta^2\sigma_{AD}^2)\\&+2\Delta(\Phi_A\Phi_B+\Phi_C\Phi_D)(\sigma_{BC}^2+\sigma_{AD}^2-\sigma_{AD}\sigma_{BC}(1-\Delta^2))\\&-(1+\Delta^2)^{-2}\{\sigma_{AD}\Phi_A\Phi_D+\sigma_{BC}\Phi_B\Phi_C+\Delta^2(\sigma_{AD}\Phi_B\Phi_C+\sigma_{BC}\Phi_A\Phi_D)\}\end{aligned} \qquad (74)$$

Dans (74) on retrouve les composantes habituelles de $\Delta\rho$: empilement de charge sur chaque molécule et perte de charge entre les molécules. On peut vérifier que l'intégrale de $\Delta\rho$ étendue à tout l'espace s'annule.

Considérons maintenant de nouveau les deux configurations (1) et (2) de la figure 3. L'expression (74) conduit à une charge totale de recouvrement égale à $-\sigma^2/(1+\Delta^2)^2$ dans la configuration (1) et à $-2\sigma^2/(1+\Delta^2)$ dans la configuration (2) (nous avons de nouveau supposé $\sigma_{BC} = \sigma$ dans les deux configurations). La répulsion totale dans la configuration avec molécules parallèles et opposées est plus grande que celle dans la configuration avec molécules placées bout à bout et le rapport des forces est égal à $2(1+\Delta^2)$, alors que l'additivité locale exigerait un rapport égal à 2. Pour la fonction de liaison de Wang (1928) $\Delta = 0{,}677$ et $2(1+\Delta^2)$ est pratiquement égal à 3. En conclusion donc, les « fonctions de liaison » conduisent à la non-additivité locale au même titre que les orbitales moléculaires, bien que l'effet de non-additivité soit moins considérable que pour ces dernières.

Les résultats pour H_2 peuvent se généraliser au cas de deux molécules constituées chacune d'une rangée d'atomes et où un électron par atome contribue à la cohésion moléculaire (modèle brut d'un polyène, ou hydrocarbure insaturé). Une description par orbitales moléculaires délocalisées est de rigueur, car aucun électron n'est localisé dans une région particulière de la molécule. De (66) il résulte que la charge dans la région de recouvrement entre les deux molécules est :

$$-4\sum_j\sum_{j'} S_{jj'}\chi_j\chi_{j'}, \qquad (75)$$

où χ_j est une orbitale *moléculaire* appartenant à la première molécule, $\chi_{j'}$ une orbitale moléculaire appartenant à la seconde et $S_{jj'} = \int \chi_j \chi_{j'} d\tau (j \neq j')$. Une généralisation de (71) entraîne :

$$-4\sum_j\sum_{j'} S_{jj'}\chi_j\chi_{j'} = -\sum_{(rr')}\sum_{(ss')} P_{rs}P_{r's'}\sigma_{rr'}\Phi_s\Phi_{s'}, \qquad (76)$$

de façon appréciable. P_{rs} est un coefficient numérique dont la définition est analogue à l'indice de liaison d'un système à électrons π et qui détermine l'étendue de la *corrélation électronique* entre les atomes r et s (Pople, 1953). Ici encore la densité de recouvrement $\Phi_s\Phi_{s'}$ est multipliée par :

$$\sum_{rr'} P_{rs}P_{r's'}\sigma_{rr'} \qquad (77)$$

qui est évidemment un facteur non additif.

Donc l'interaction entre deux molécules dont la densité électronique se représente par des orbitales moléculaires délocalisées n'admet pas la propriété d'additivité locale. L'étendue de la non-additivité est reliée à l'étendue de la corrélation électronique entre centres atomiques éloignés, à l'intérieur de l'une ou l'autre molécule. On comprend maintenant pourquoi, dans le cas des molécules H_2, les fonctions d'onde de liaison conduisent à un degré plus faible de non-additivité : ce résultat est dû à la plus faible corrélation introduite par ces fonctions entre les deux noyaux de chaque molécule d'hydrogène.

5° Discussion

Deux hypothèses fondamentales sont à la base de notre étude des forces de répulsion entre les systèmes neutres et à couches fermées. Tout d'abord nous avons supposé que la répulsion s'établit à des distances auxquelles le recouvrement est faible. Cette première hypothèse trouve justification dans notre examen préliminaire de la répulsion entre deux atomes d'hélium par la méthode électrostatique ; on sait aussi que deux molécules qui entrent en collision se comportent de façon assez semblable à des sphères rigides.

Nous avons aussi supposé que le calcul des forces à partir de la densité de recouvrement obtenue par des fonctions d'onde *non perturbées* constitue une approximation raisonnable. En fait la densité de recouvrement va produire en chaque noyau un champ électrique et nous avons vu au chapitre précédent

que l'effet d'un tel champ est de forcer les nuages électroniques des deux molécules à se polariser et à se réarranger légèrement. Ce réarrangement aura pour conséquence de diminuer l'énergie totale. Mais nous avons aussi montré (chap. II, 1re Section, § C) que même dans un calcul quantitatif on pouvait utiliser des orbitales non polarisées à condition d'employer des charges nucléaires effectives. Ici, en tous les cas, nos conclusions sont purement qualitatives ; elles ne devraient pas être changées par l'addition des termes de polarisation, puisque nulle part la forme explicite des orbitales atomiques n'a été introduite dans le raisonnement.

CHAPITRE IV

LE CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES MOLÉCULES DIATOMIQUES

Ce chapitre comprend une étude détaillée des constantes de force des molécules diatomiques ; nous y verrons que, parmi trois méthodes d'approche, seule la méthode électrostatique permet d'isoler les différentes contributions à la constante de force. Elle permet aussi d'effectuer une étude qualitative de la grandeur des constantes de force des hydrures diatomiques en fonction des propriétés de la densité de charge des électrons de valence.

1° Introduction et définition

Pour les besoins de notre définition, une molécule diatomique est analogue à un système de deux masses liées par un ressort sans poids (Wilson, Decius et Cross, 1955). Si nous prenons ce système au repos et puis si nous tendons ou contractons le ressort, les deux particules se mettent à vibrer avec une fréquence qui dépend de la rigidité du ressort, c'est-à-dire de la courbure de la courbe d'énergie potentielle E du ressort. Pour un potentiel harmonique $E = \frac{1}{2} k(\Delta x)^2$, où Δx est l'extension du ressort à partir de sa longueur d'équilibre, la fréquence de vibration est proportionnelle à $k^{1/2}$, où k est la *constante de force* (la force de rappel est $-k\Delta x$) qui mesure la rigidité du ressort. De la même façon on peut relier la fréquence de vibration fondamentale d'une molécule diatomique à une grandeur physique, la constante de force de la molécule, qui mesure la rigidité de la liaison entre les deux noyaux.

Prenons tout d'abord la molécule diatomique à l'équilibre, les *noyaux étant fixés* à la distance internucléaire d'équilibre R_e. Les électrons se trouvent alors dans la configuration qui fournit le minimum d'énergie (énergie électronique plus énergie électrostatique des noyaux) $E(R_e)$. A une autre distance internucléaire R l'énergie serait E(R). Maintenant éloignons légèrement les noyaux l'un de l'autre et amorçons des vibrations dans la molécule. La fréquence de ces vibrations dépend à nouveau de la variation avec R de l'*énergie potentielle pour le mouvement des noyaux* et cette énergie n'est autre que E(R). La constante de force moléculaire sera donc définie en fonction de E(R). En langage quantique, E(R) est l'énergie obtenue par la résolution de l'équation d'onde électronique, avec noyaux fixés, de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$[T_{\text{él.}}(\vec{r_i}) + V(R, \vec{r_i})]\Psi_{\text{él.}}(R, \vec{r_i}) = E(R)\Psi_{\text{él.}}(R, \vec{r_i}). \quad (78)$$

Dans l'équation (78) $\vec{r_i}$ représente le vecteur position de l'électron i, $T_{\text{él.}}$ est l'opérateur pour l'énergie cinétique des électrons et V est l'opérateur pour l'énergie potentielle électrostatique totale. Il est sous-entendu que les coordonnées nucléaires ont été écrites en fonction de R et des coordonnées d'un certain point fixe (S) choisi sur l'axe moléculaire. Dans (78) R apparaît seulement comme un paramètre. On peut construire la courbe E(R) qui représente l'énergie potentielle de la « molécule-ressort » (fig. 5). Pour les états liés, auxquels nous nous limitons ici, la courbe possède un minimum à la distance R_e avec $(dE/dR)_{R_e} = 0$.

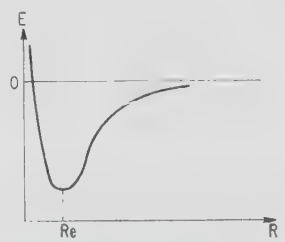


FIG. 5. — *Fonction potentielle pour une molécule diatomique.*

On définit alors la constante de force k de la molécule, dans l'état représenté par $\Psi_{\text{él.}}$, en remplaçant E(R) près de R_e par le potentiel parabolique d'un oscillateur harmonique simple et en écrivant par analogie :

$$k = (d^2E/dR^2)_{R_e}, \quad (79)$$

où on différentie par rapport à R seulement. De cette analyse il est important de constater qu'une définition

intelligible et rigoureuse de la constante de force n'existe que dans l'approximation familière de Born-Oppenheimer.

Nous allons maintenant tenter d'obtenir des expressions pour k en fonction de la valeur moyenne de certains opérateurs simples, ou bien en fonction de la densité de charge dans l'espace à trois dimensions. Les 2e et 3e Sections contiennent une revue d'expressions connues ainsi que certaines nouvelles formules, tandis que la 4e Section établit une méthode d'approche entièrement nouvelle.

2° La méthode des perturbations

La première façon d'aborder le problème du calcul de k est d'employer la méthode des perturbations (Brown, 1958 ; Bader, 1960). On développe l'opérateur Hamiltonien de (78) en puissances du déplacement $(R - R_e)$ près de R_e et on applique la théorie des perturbations du deuxième ordre pour obtenir l'énergie correcte jusqu'au deuxième ordre en ce déplacement ; k est alors donné par (79).

Soit donc $H \equiv T_{\text{él.}} + V$. Près de R_e :

$$H(R, \vec{r_i}) = H(R_e, \vec{r_i}) + H'(R, \vec{r_i}), \tag{80}$$

où :

$$H'(R, \vec{r_i}) = \left(\frac{\partial H}{\partial R}\right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial R^2}\right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \ldots \tag{81}$$

Les dérivées partielles par rapport à R indiquent que les *coordonnées électroniques et un certain point S sur l'axe moléculaire sont fixés pendant la différentiation.* Mais $\partial H/\partial R = \partial V/\partial R$ puisque l'opérateur $T_{\text{él.}}$ dépend des seules coordonnées électroniques. Par suite la méthode des perturbations fournit pour l'énergie du système, dans l'état représenté par la fonction $\Psi^m_{\text{él.}}$, la valeur :

$$\begin{aligned} E_m(R) = [H(R_e) &+ (\partial V/\partial R)_{R_e}(R - R_e) \\ &+ 1/2(\partial^2 V/\partial R^2)_{R_e}(R - R_e)^2]_{mm} \\ &- \sum_n{}' \frac{|\,[(\partial V/\partial R)_{R_e}(R - R_e)]_{mn}\,|^2}{E_n - E_m} \end{aligned} \tag{82}$$

jusqu'au deuxième ordre en $(R - R_e)$. Compte tenu de $[(\partial^2 V/\partial R^2)_{R_e}]_{mm} = [(\partial^2 V/\partial R^2)_{mm}]_{R_e}$ (R_e est un paramètre lors de l'intégration sur les coordonnées électroniques), nous obtenons pour la constante de force $k_{(m)}$ du système représenté par $\Psi^m_{\text{él.}}$ l'expression :

$$k_{(m)} = \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)_m - 2\sum_n{}' \frac{|\,(\partial V/\partial R)_{mn}\,|^2}{E_n - E_m}\right]_{R_e}, \tag{83}$$

résultat bien connu de la méthode des perturbations (Brown, 1958 ; Bader, 1960 ; Murrell, 1960, etc.). Le premier terme de (83) est égal à la valeur moyenne de $\partial^2 V/\partial R^2$ (où V est l'opérateur pour l'énergie potentielle) dans la configuration d'équilibre. Ce terme est l'équivalent en Mécanique Quantique de la formule classique pour k et *correspond au déplacement des noyaux au sein d'une distribution électronique fixe.* Son signe est positif et sa valeur assez grande car, si l'on déplace les noyaux, la configuration électronique initiale ne correspond plus à une situation de très basse énergie. Le second terme est plus compliqué et fait intervenir l'effet des « forces de transition » $(\partial V/\partial R)_{mn}$ (Brown, 1958 ; voir aussi l'équation (34)) sur les noyaux. Comme nous le verrons plus loin (éq. (107*a*)) ce terme *tient compte du changement de la distribution électronique* lorsqu'on déplace les noyaux ; pour les molécules dans leur état fondamental il est large et négatif, le signe apparaissant immédiatement dans (83).

La grandeur de ces deux termes dépend du choix du centre S que l'on garde fixe pendant l'extension ou la contraction imaginaire (conceptuelle) ΔR de la distance internucléaire. Dans la plupart des cas (Section 4 et les équations (107*a*), (107*b*) et (107*d*)) la constante de force se présente comme une *différence entre deux termes très larges.*

Bien qu'elles admettent une interprétation physique simple, les équations de la forme (83) ne sont pas facilement maniables ; la présence d'une somme infinie en rend l'usage difficile. Bader (1960) s'est cependant servi d'une telle expression pour prédire le signe des constantes d'interaction dans les molécules polyatomiques.

L'équation (83) peut s'écrire en fonction des coordonnées nucléaires X_A et X_B (fig. 6) et cela de façon plus ou moins simple, selon le choix du centre arbitraire S que l'on fixe pendant le déplacement imaginaire ΔR pour calculer la dérivée $\partial V/\partial R$. Par exemple l'on peut obtenir des relations dans lesquelles R est remplacé par l'une ou l'autre coordonnée nucléaire. Pour obtenir une telle expression, nous fixons le noyau B et gardons X_B constant ; ainsi $\partial V/\partial R = -\partial V/\partial X_A$ et :

$$k = \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_A^2}\right)_{mm} - 2\sum_n{}' \frac{|\,\partial V/\partial X_A)_{mn}\,|^2}{E_n - E_m}\right]_{R_e} \tag{83b}$$

(la dérivée partielle signifie que X_B est constant dans la différentiation). Puisqu'une relation identique existe pour X_B, il vient :

$$\begin{aligned} k = \Bigg[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial V_A^2}\right)_{mm} &+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial V_B^2}\right)_{mm} \\ &- \sum_n{}' \frac{|\,(\partial V/\partial X_A)_{mn}\,|^2 + |\,(\partial V/\partial X_B)_{mn}\,|^2}{E_n - E_m}\Bigg]_{R_e}. \end{aligned} \tag{83c}$$

Une autre relation symétrique s'obtient si l'on choisit pour S dans le calcul de $\partial V/\partial R$ le centre moléculaire de coordonnée $\frac{X_A + X_B}{2}$: alors :

$$\partial V/\partial R = \frac{1}{2}(\partial V/\partial X_B) - \frac{1}{2}(\partial V/\partial X_A)$$

et :

$$k = \left[\frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_A^2}\right)_{mm} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_A \partial X_B}\right)_{mm} + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_B^2}\right)_{mm} - \frac{1}{2}\sum_n{}' \frac{|(\partial V/\partial X_B)_{mn} - (\partial V/\partial X_A)_{mn}|^2}{E_n - E_m}\right]_{R_e}. \quad (83a)$$

Les équations (83*a*) et (83*c*) donnent alors la relation élégante (Murrell, 1960) :

$$k = \left[-\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_A \partial X_B}\right)_{mm} - 2\sum_n{}' \frac{(\partial V/\partial X_A)_{mn}(\partial V/\partial X_B)_{mn}}{E_n - E_m}\right]_{R_e} \quad (83d)$$

qui renferme une différence de termes plus petits (voir la 4e Section).

On peut employer une méthode différente, mais entièrement équivalente, pour déduire les quatre équations (83*a*), ..., (83*d*). Il suffit de développer l'Hamiltonien H suivant les puissances des déplacements des *deux* noyaux et d'écrire :

$$dE/dR = \partial E/\partial X_B = -\partial E/\partial X_A, \quad (84)$$

qui résulte de ce que E dépend de $R \equiv X_B - X_A$ seulement. Mais dE/dR aussi est fonction de R seulement et par suite les relations :

$$\begin{cases} d^2E/dR^2 = \partial^2 E/\partial X_A^2 \\ d^2E/dR^2 = \frac{1}{2}(\partial^2 E/\partial X_A^2 + \partial^2 E/\partial X_B^2) \\ d^2E/dR^2 = \frac{1}{4}[\partial^2 E/\partial X_A^2 + 2\partial^2 E/\partial X_A \partial X_B) + \partial^2 E/\partial X_B^2] \\ d^2E/dR^2 = -\partial^2 E/(\partial X_A \partial X_B) \end{cases} \quad (85)$$

mènent directement et respectivement aux équations (83*b*), (83*c*), (83*a*) et (83*d*).

3° L'emploi du théorème du viriel

La seconde méthode de calcul des constantes de force a comme point de départ le théorème du viriel, tel qu'il est donné dans l'approximation de Born-Oppenheimer pour une molécule diatomique dans l'état d'énergie $E_m(H\Psi_{él.}^m = E_m\Psi_{él.}^m)$ et pour un opérateur potentiel V qui est coulombique (Löwdin, 1959 ; Clinton, 1960) :

$$(T_{él.})_{mm} = -\frac{1}{2}(V)_{mm} - \frac{1}{2}R\frac{dE}{dR}, \quad (86)$$

où le double indice *mm* indique une moyenne calculée pour la fonction d'onde $\Psi_{él.}^m$. De surcroît, compte tenu de (78) :

$$E_m = (T_{él.})_{mm} + (V)_{mm}. \quad (87)$$

Ainsi donc :

$$E_m = \frac{1}{2}(V)_{mm} - \frac{1}{2}R\frac{dE_m}{dR}. \quad (88)$$

Si nous différentions (88) par rapport à R et si nous effectuons le calcul à la distance R_e, nous trouvons :

$$\left(\frac{d^2E}{dR^2}\right)_{R_e} = k_{(m)} = \frac{1}{R_e}\left[\frac{\partial}{\partial R}(V)_{mm}\right]_{R_e}. \quad (89)$$

Cette formule est due à Clinton (1960). Remarquez qu'on doit d'abord prendre la moyenne de l'opérateur V avant de différentier par rapport à R.

Nous poursuivons ce développement en utilisant le théorème électrostatique sous la forme, semblable à l'équation (5) :

$$\frac{dE_m}{dR} = \left(\frac{dV}{dR}\right)_{mm}. \quad (90)$$

Par définition $(dE/dR)_{R_e} = 0$ et par suite :

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)_{mm}\right]_{R_e} = 0. \quad (91)$$

Développons en détail :

$$\frac{\partial}{\partial R}(V)_{mm} = \frac{\partial}{\partial R}\left(\int \Psi_{él.}^{m*} V \Psi_{él.}^m \ldots d\tau_i \ldots\right) = \left\{\int \frac{\partial(\Psi_{él.}^{m*}\Psi_{él.}^m)}{\partial R} V \ldots d\tau_i \ldots + \int \Psi_{él.}^{m*}\frac{\partial V}{\partial R}\Psi_{él.}^m \ldots d\tau_i \ldots\right\}, \quad (92)$$

où ... $d\tau_i$ ... représente l'intégration sur les éléments de volume ($d\tau_1$ ... $d\tau_i$ ... $d\tau_N$) de tous les électrons, et tenons compte de (91) : nous obtenons alors :

$$k_{(m)} = \frac{1}{R_e}\left[\int \frac{\partial(\Psi_{él.}^{m*}\Psi_{él.}^m)}{\partial R} V \ldots d\tau_i \ldots\right]_{R_e}; \quad (93)$$

cette formule a aussi été démontrée par Clinton en premier. Elle donne *k* en fonction de $\Psi_{él.}^m$ et du changement $\partial\Psi_{él.}^m/\partial R$ seulement. Malheureusement l'usage n'en est pas facile non plus, car l'opérateur V contient des termes diélectroniques et l'intégrale de (93) ne peut donc être transformée en une intégrale sur la densité de charge dans l'espace à trois dimensions.

Par contre, on peut écrire (93) sous une forme différente. En employant le développement de $\partial\Psi_{él.}^m/\partial R$

en fonction de l'ensemble complet de fonctions $\Psi^n_{\text{él.}}$ (éq. (25)) on obtient la nouvelle formule :

$$k_{(m)} = -\frac{1}{R_e}\left[\sum_n{}' \frac{(\partial V/\partial R)_{mn}(V)_{nm} + (V)_{mn}(\partial V/\partial R)_{nm}}{E_n - E_m}\right]_{R_e}. \tag{94}$$

L'expression (94), ne serait-ce pour les éléments matriciels rectangulaires du numérateur, ressemble beaucoup à une formule de la théorie des perturbations du second ordre. On peut la considérer comme la formule analogue, dans le problème des constantes de force, aux autres expressions de la théorie des perturbations, telles que les formules qui définissent les polarisabilités, la susceptibilité paramagnétique de haute fréquence, etc.

On pourrait penser maintenant utiliser l'approximation d'Unsöld et choisir une énergie moyenne ΔE pour le dénominateur de (94) ; d'où :

$$k_{(m)} = -\left[\frac{\partial(V^2)}{\partial R}\right]_{mm,\,R_e} / (R_e \Delta E). \tag{95}$$

L'avantage que présente ce résultat, par rapport aux relations précédentes pour k, est qu'il fait intervenir une moyenne calculée avec la seule fonction d'onde $\Psi^m_{\text{él.}}(R_e)$ de la configuration d'équilibre. Ni la dérivée de $\Psi^m_{\text{él.}}$ par rapport à R ni les valeurs d'un ensemble complet de fonctions $\Psi^n_{\text{él.}}(R_e)$ ne sont nécessaires pour calculer k. On peut aisément voir que l'on n'aurait pu simplifier les sommes infinies de (83*a*) ou (83*b*), etc., par une approximation semblable. Toutefois le calcul de k par (95) présente aussi des difficultés ; d'abord on ne sait trop comment choisir une valeur raisonnable pour ΔE ; ensuite le calcul des éléments matriciels de $\partial(V^2)/\partial R$ est certainement compliqué.

4° La méthode électrostatique

Nous avons vu que le théorème électrostatique, par l'entremise de l'équation (90), relie directement la dérivée première de l'énergie (par rapport à R) à la valeur moyenne de l'opérateur $\partial V/\partial R$. La méthode d'approche du calcul de k par le théorème électrostatique emploie cette équation telle quelle et la différentie une deuxième fois par rapport à R. Cependant, avant de ce faire, il est commode d'exprimer (90) en fonction de la densité de charge ρ de l'état considéré. Cette transformation est possible, comme nous l'avons montré dans l'Introduction, à cause du caractère particulier de $\partial V/\partial R$ qui ne comprend qu'une somme de termes mono-électroniques.

Feynman (1939) et Berlin (1951) ont montré comment transformer $(\partial V/\partial R)_{\text{moy.}} \equiv \int \Psi^*_{\text{él.}}(\partial V/\partial R)\Psi_{\text{él.}} \ldots d\tau_i \ldots$ (désormais on s'occupera d'un état donné, disons l'état fondamental ; les indices mm, ..., sont donc superflus) en une expression qui dépend seulement de ρ. Un exemple très simple de cette transformation a déjà été donné dans l'équation (57), qui s'obtient directement à partir de l'expression fondamentale (10). Le schéma des coordonnées pour une molécule diatomique est donné dans la figure 6. L'axe moléculaire est choisi comme axe des x ; les coordonnées nucléaires sont dénotées par des lettres majuscules (X_A et X_B respectivement pour les noyaux A et B), les coordonnées électroniques par des lettres minuscules ; $d\tau$ est l'élément de volume. L'énergie E est fonction, seulement de la distance internucléaire R et nous avons :

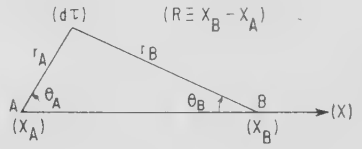


FIG. 6. — *Coordonnées pour une molécule diatomique.*

$$\frac{dE}{dR} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial E}{\partial X_B} - \frac{\partial E}{\partial X_A}\right). \tag{96}$$

Donc, d'après le théorème électrostatique (voir par exemple éq. (5)) :

$$\frac{dE}{dR} = \frac{1}{2}\int \Psi^*_{\text{él.}}\left(\frac{\partial V}{\partial X_B} - \frac{\partial V}{\partial X_A}\right)\Psi_{\text{él.}} \ldots d\tau_i \ldots \tag{97}$$

Nous transformons l'intégrale de droite par un procédé identique à celui employé dans l'introduction pour passer de l'équation (5) à l'équation (10) ; puisque de plus :

$$-\partial/\partial X_A\,(-1/r_A) = \cos\theta_A/r_A^2$$

et :

$$\partial/\partial X_B\,(-1/r_B) = \cos\theta_B/r_B^2$$

nous avons finalement :

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{Z_A Z_B}{R^2} + \int \rho\left(Z_A\frac{\cos\theta_A}{2r_A^2} + Z_B\frac{\cos\theta_B}{2r_B^2}\right)d\tau, \tag{98}$$

comme l'a montré Berlin. Z_A et Z_B sont les numéros atomiques vrais des noyaux A et B ; le calcul est fait en unités atomiques.

Nous effectuons maintenant une seconde différentiation par rapport à R. Il vient :

$$\frac{d^2E}{dR^2} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial(dE/dR)}{\partial X_B} - \frac{\partial(dE/dR)}{\partial X_A}\right]. \tag{99}$$

La seule difficulté réside dans la différentiation des quantités $\cos\theta_A/r_A^2$ et $\cos\theta_B/r_B^2$. On pourra vérifier (voir par exemple Bethe et Salpeter, 1957) que :

$$\frac{\partial}{\partial X_A}\left(\frac{\cos\theta_A}{r_A^2}\right) = \frac{3\cos^2\theta_A - 1}{r_A^3} - \frac{4}{3}\pi\delta^{(3)}_A(\vec{r}), \tag{100}$$

où la fonction tri-dimensionnelle $\delta_A^{(3)}(\vec{r})$ est définie par $\int f(\vec{r})\delta_A^{(3)}(\vec{r})d\tau = f(\vec{A})$; $\vec{r}$ est le vecteur position du point $d\tau$, $\vec{A}$ celui de l'origine. Le deuxième terme sur la droite de (100) résulte de la loi de Poisson : puisque le côté gauche de l'équation est égal à $\partial^2/\partial X_A^2(1/r_A)$, la loi veut que $\nabla^2(1/r_A) = -4\pi\delta_A(\vec{r})$ pour une charge ponctuelle (δ) placée à l'origine A et dont le potentiel est $1/r_A$. Par conséquent :

$$\frac{d^2E}{dR^2} = \frac{2Z_AZ_B}{R^3} - \int \rho\left(Z_A\frac{3\cos^2\theta_A - 1}{4r_A^3} + Z_B\frac{3\cos^2\theta_B - 1}{4r_B^3}\right)d\tau + \frac{4}{3}\pi\left(\frac{Z_A\rho(A)}{4} + \frac{Z_B\rho(B)}{4}\right) + \int\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\rho}{\partial X_B} - \frac{\partial\rho}{\partial X_A}\right)\left(\frac{Z_A\cos\theta_A}{2r_A^2} + \frac{Z_B\cos\theta_B}{2r_B^2}\right)d\tau. \quad (101)$$

Définissons les gradients q_A et q_B du champ électrique respectivement en A et en B :

$$q_A = \frac{2Z_B}{R^3} - \int\rho\frac{3\cos^2\theta_A - 1}{r_A^3}d\tau ; \qquad q_B = \frac{2Z_A}{R^3} - \int\rho\frac{3\cos^2\theta_B - 1}{r_B^3}d\tau. \quad (102)$$

L'équation (101) peut alors s'écrire sous la forme fondamentale :

$$k = \frac{1}{4}\left[Z_Aq_A + Z_Bq_B + (4/3)\pi(Z_A\rho(A) + Z_B\rho(B)) + \frac{4Z_AZ_B}{R^3}\right] + \int\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\rho}{\partial X_B} - \frac{\partial\rho}{\partial X_A}\right)\left(\frac{Z_A\cos\theta_A}{2r_A^2} + \frac{Z_B\cos\theta_B}{2r_B^2}\right)d\tau, \quad (103a)$$

où toutes les valeurs doivent être calculées à R_e.

On peut tirer des relations $dE/dR = -\partial E/\partial X_A$, $d^2E/dR^2 = \partial^2E/\partial X_A^2$ (éq. (84)) une deuxième expression pour k, moins symétrique mais plus utile (physiquement la relation $dE/dR = -\partial E/\partial X_A$ est une conséquence de (96) et du fait que la force $-\partial E/\partial X_A$ sur le noyau A et la force $-\partial E/\partial X_B$ qui agit sur B ont la même grandeur, mais des directions opposées, quelle que soit la valeur de R). L'emploi du théorème électrostatique pour $\partial E/\partial X_A$ donne :

$$\frac{dE}{dR}\left(= -\frac{\partial E}{\partial X_A}\right) = -\frac{Z_AZ_B}{R^2} + Z_A\int\rho\frac{\cos\theta_A}{r_A^2}d\tau. \quad (104)$$

Cette équation donne la force qui agit sur A sous sa forme familière (comparer avec (57)). Une seconde différentiation par rapport à R fournit :

$$k = Z_A\left[q_A + (4/3)\pi\rho(A) - \int(\partial\rho/\partial X_A)(\cos\theta_A/r_A^2)d\tau\right]_{R_e}. \quad (103b)$$

Une formule identique existe pour le noyau B.

Les équations (103a) et (103b) sont les expressions fondamentales de la méthode électrostatique de calcul des constantes de force. Remarquons tout d'abord que dans (103a) k dépend seulement de la distribution de charge ρ et de sa variation avec R, $\partial\rho/\partial R$. Analysons maintenant de plus près les trois termes de (103b). Tout d'abord q_A est le gradient du champ électrique à l'emplacement du noyau A et qui provient de toutes les charges en dehors du rayon nucléaire. Cette quantité apparaît aussi dans la constante de couplage quadrupolaire eq_AQ_A, où Q_A est le moment quadrupolaire du noyau A et s'obtient expérimentalement à partir de la structure hyperfine des spectres de rotation [1]. La théorie démontre que :

$$q_A \equiv \left(\partial^2\mathcal{V}^{\text{ext.}}/\partial X_A^2\right)_{\text{moyenne}} \quad (105)$$

(Ramsey, 1953), où $\mathcal{V}^{\text{ext.}}$ est le potentiel électrostatique en A qui provient de toutes les charges dans le restant de la molécule qui sont en dehors du rayon nucléaire, c'est-à-dire en dehors d'une très petite sphère qui entoure le noyau. Le terme $(4/3)\pi\rho(A)$, où $\rho(A)$ est la densité de charge électronique sur le noyau A, est égal à :

$$(4/3)\pi\rho(A) \equiv \left(\partial^2\mathcal{V}^{\text{int.}}/\partial X_A^2\right)_{\text{moyenne}}, \quad (106)$$

où $\mathcal{V}^{\text{int.}}$ est le potentiel électrostatique en A provenant des charges électroniques à l'intérieur même de la région nucléaire, en fait exactement au centre du noyau. Pour les molécules à électrons non appariés on peut observer $\rho(A)$ expérimentalement grâce à la structure hyperfine magnétique des spectres micro-onde. Le troisième terme de (103b) fait intervenir le réarrangement $\partial\rho/\partial X_A$ de la densité électronique produit par le déplacement du noyau A. Ce réarrangement a pour effet d'aplatir la courbe d'énergie E(R) près de R_e et de réduire la constante de force ; le terme en question est large et négatif. On pourrait offrir une interprétation semblable des différents termes de l'équation (103a).

Nous avons donc obtenu une expression détaillée qui relie la constante de force à la constante de couplage quadrupolaire de l'un ou l'autre noyau. Hornig (1955) avait tenté, il y a déjà plusieurs années, de relier ces deux quantités. Il écrivit une expression générale pour la constante de force et il mentionna que la valeur de certains termes pouvait être déterminée par les constantes de couplage quadrupolaire. Mais il n'obtint pas de relation explicite entre k et q_A (ou q_B).

[1] Il y a une très légère différence entre la définition théorique de q_A (éq. (102)) et sa valeur expérimentale. Voir par exemple Townes et Schawlow (1955).

La méthode électrostatique permet d'obtenir encore deux autres expressions pour k. Combinons d'abord (103b) et l'expression correspondante pour le noyau B ; nous trouvons :

$$k = \frac{1}{2}\left[Z_A q_A + Z_B q_B + (4/3)\pi(Z_A\rho(A) + Z_B\rho(B))\right] + \frac{1}{2}\int\left(\frac{\partial\rho}{\partial X_B} Z_B \frac{\cos\theta_B}{r_B^2} - \frac{\partial\rho}{\partial X_A} Z_A \frac{\cos\theta_A}{r_B^2}\right)d\tau. \quad (103c)$$

Utilisons ensuite cette nouvelle relation : compte tenu de (103a), il vient :

$$k = \frac{2Z_A Z_B}{R^3} + \frac{1}{2}\int\left(\frac{\partial\rho}{\partial X_B} Z_A \frac{\cos\theta_A}{r_A^2} - \frac{\partial\rho}{\partial X_A} Z_B \frac{\cos\theta_B}{r_B^2}\right)d\tau = \frac{2Z_A Z_B}{R^3} + Z_A\int\frac{\partial\rho}{\partial X_B}\frac{\cos\theta_A}{r_A^2}\,d\tau \text{ (1)}. \quad (103d)$$

Comme nous le verrons plus bas, cette relation est identique à l'expression de Murrell (83d).

Il est très intéressant de faire correspondre les expressions « électrostatiques » pour k avec les relations obtenues dans la 2e Section par la méthode des perturbations. Par exemple les termes de (103b) et de (83b) se correspondent de la façon suivante :

$$\left\{\begin{aligned} &Z_A[q_A + (4/3)\pi\rho(A)] \equiv \left(\partial^2 V/\partial X_A^2\right)_{moy.} \\ &\qquad (H : 34{,}51 \times 10^5\ d/cm) \\ &-\int\frac{\partial\rho}{\partial X_A} Z_A \frac{\cos\theta_A}{r_A^2}\,d\tau \equiv -2\sum_n{}' \frac{|(\partial V/\partial X_A)_{mn}|^2}{E_n - E_m} \quad (107b) \\ &\qquad (H_2 : -28{,}76 \times 10^5\ d/cm) \end{aligned}\right.$$

On peut démontrer la première identité en exprimant $\left(\partial^2 V/\partial X_A^2\right)_{moy.}$ en fonction de la densité ρ et en utilisant l'équation (100) dans le développement. Une autre preuve emploie les équations (105) et (106) : l'énergie potentielle totale V ne diffère de $Z_A\mathfrak{V}$, où $\mathfrak{V}$ est le potentiel total à l'emplacement du noyau A, que par des termes qui sont indépendants de X_A. La deuxième identité est une conséquence de la règle de sommation (chap. Ier, éq. (24)), appliquée à la somme du côté droit. La valeur numérique de $\left(\partial^2 V/\partial X_A^2\right)_{moy.}$ pour H_2 découle de la valeur expérimentale de $eq_D Q_D$ dans D_2 (Ramsey, 1956 ; $q_D = 5{,}44 \times 10^5\ d/cm$) et de calculs précis de la densité $\rho(H)$ sur le proton dans H_2 (Nordsieck, 1940 ; Newell, 1950 ; $\rho(H) = 6{,}94 \times 10^5\ d/cm$). La valeur numérique de la somme infinie s'obtient par différence, en employant la valeur bien connue de $5{,}75 \times 10^5\ d/cm$ pour la constante de force de la molécule d'hydrogène (Herzberg et Howe, 1959). De la même manière il est aisé d'identifier les termes de (103a) à ceux de (83a) :

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{1}{4}\left[Z_A q_A + Z_B q_B + (4/3)\pi(Z_A\rho(A) + Z_B\rho(B)) + \frac{4Z_A Z_B}{R^3}\right] \\ &\equiv \left[\frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_A^2}\right)_{mm} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_A \partial X_B}\right)_{mm} + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_B^2}\right)_{mm}\right]_{moy.} \\ &\qquad (H_2 : 22{,}91 \times 10^5\ d/cm) \\ &\frac{1}{2}\int\left(\frac{\partial\rho}{\partial X_B} - \frac{\partial\rho}{\partial X_A}\right)\left(\frac{Z_A\cos\theta_A}{2r_A^2} + \frac{Z_B\cos\theta_B}{2r_B^2}\right)d\tau \\ &\qquad \equiv -\frac{1}{2}\sum_n{}' \frac{|(\partial V/\partial X_B)_{mn} - (\partial V/\partial X_A)_{mn}|^2}{E_n - E_m} \\ &\qquad (H_2 : -17{,}16 \times 10^5\ d/cm) \quad (107a) \end{aligned}\right.$$

et les calculs numériques procèdent aussi de la même façon. Il est maintenant clair que la somme infinie $\sum_n{}' |(\partial V/\partial R)_{mn}|(E_n - E_m)^{-1}$ que nous avions rencontrée dans la 2e Section (éq. (83)) représente l'élément de k dû au changement $\partial\rho/\partial R$ de la distribution électronique. Enfin on utilise encore la règle de sommation pour établir que (103c) et (103d) sont les équivalents « électrostatiques » des formules de perturbation (83c) et (83d). En particulier (103d) est une forme simplifiée de la relation de Murrell. Dans ce cas la grandeur des deux composantes de k est la suivante :

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{2Z_A Z_B}{R^3} - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_A \partial X_B}\right)_{moy.} \\ &\qquad H_2 : 11{,}32 \times 10^5\ d/cm) \quad (107d) \\ &Z_A\int\frac{\partial\rho}{\partial X_B}\frac{\cos\theta_A}{r_A^2}\,d\tau = 2\sum_n{}' \frac{(\partial V/\partial X_A)_{mn}(\partial V/\partial X_B)_{nm}}{E_n - E_m} \\ &\qquad (H_2 : -5{,}57 \times 10^5\ d/cm). \end{aligned}\right.$$

Nous remarquons que la relation de Murrell fait intervenir une différence de termes qui sont *plus petits* que les termes des deux autres expressions fondamentales pour k, (107a) ou (107b). Toutefois, quelle que soit la formule employée, les deux termes sont au moins du même ordre de grandeur que la constante de force elle-même. Les relations obtenues par la méthode électrostatique présentent l'avantage d'être plus faciles à manier et accomomdables au calcul ; au lieu d'une somme infinie nous avons maintenant à calculer une intégrale faisant intervenir la différentielle de ρ. Si cette différentielle est connue, il n'y a aucune difficulté à évaluer l'intégrale.

(1) On a $Z_A\int\partial\rho/\partial X_B\frac{\cos\theta_A}{r_A^2}\,d\tau = -Z_B\int\partial\rho/\partial X_A\frac{\cos\theta_B}{r_B^2}\,d\tau$, car chaque terme est égal à la somme infinie de l'équation (83d). La preuve est basée sur la règle du chapitre premier — équation (24) — dans laquelle on utilise successivement $\lambda = X_B$, $A_{op} = -\partial V/\partial X_A$ et $\lambda = X_A$, $A_{op} = -\partial V/\partial X_B$.

5° Constantes de force et constantes de couplage quadrupolaire

A) **Théorème.** — L'intérêt du Chimiste Théoricien s'est porté depuis longtemps sur les relations possibles entre les constantes de force et les constantes de couplage quadrupolaire. Dans la Section précédente nous avons obtenu plusieurs relations pour les molécules diatomiques. En particulier :

$$k = Z_A\left[q_A + (4/3)\pi\rho(A) - \int (\partial\rho/\partial X_A)\left(\cos\theta_A/r_A^2\right)d\tau\right]_{R_e}. \qquad (103b)$$

En général le deuxième terme et le troisième sur la droite sont bien plus grands que le premier ; pour H_2 (voir la Section 4) en unités de 10^5 d/cm :

$$q_H = 5{,}44$$

alors que :

$$(4/3)\pi\rho(H) = 29{,}07\ ;$$
$$-\int (\partial\rho/\partial X_H)\left(\cos\theta_H/r_H^2\right)d\tau = -28{,}77. \qquad (108)$$

De (108) il ressort immédiatement que le deuxième terme et le troisième s'annulent à 99 p. 100, ce qui semble extraordinaire. Ce résultat est une conséquence du théorème suivant.

Dans le cas d'un noyau A entouré d'une distribution sphérique de charge ρ *et que l'on déplace le long de l'axe des coordonnées X, la somme :*

$$(4/3)\pi\rho(A) - \int (\partial\rho/\partial X_A)\left(\cos\theta_A/r_A^2\right)d\tau$$

s'annule sur la composante de la distribution électronique qui est sphérique autour du noyau et qui suit le noyau dans ses déplacements.

La preuve de ce théorème par la physique élémentaire est simple. Considérons l'ensemble (noyau A plus distribution sphérique $\rho_{sph.}$ centrée sur ce noyau) et supposons que lors du déplacement du noyau (de ΔX_A) le long de l'axe des X le nuage sphérique tout entier suit le noyau dans son déplacement. La constante de force K pour un tel déplacement est nulle, car il n'y a aucune dépense d'énergie pour déplacer le système entier de cette manière. Mais K est donné par la méthode électrostatique :

$$K = Z_A\left[q_A^{\text{él.}} + (4/3)\pi\rho_{sph.}(A) - \int (\partial\rho_{sph.}/\partial X_A)\left(\cos\theta_A/r_A^2\right)d\tau\right], \qquad (109)$$

où θ_A et r_A se mesurent à partir de l'axe arbitraire des X, et :

$$q_A^{\text{él.}} = -\int \rho_{sph.}\left[(3\cos^2\theta_A - 1)/r_A^3\right]d\tau.$$

Or $q_A^{\text{él.}}$ s'annule pour une *distribution sphérique centrée sur A*, et, par suite :

$$(4/3)\pi\rho_{sph.}(A) - \int (\partial\rho_{sph.}/\partial X_A)\left(\cos\theta_A/r_A^2\right)d\tau = 0 \qquad (110)$$

ce qu'il fallait démontrer.

On peut aussi démontrer (110) par un calcul analytique en supposant que ρ est représentée par des fonctions d'onde hydrogénoïdes à symétrie sphérique et à parties radiales égales aux polynômes familiers de Laguerre.

Nous soupçonnons déjà que la remarquable réduction à zéro observée dans (108) est due aux orbitales atomiques 1*s* qui suivent les deux protons pendant leurs vibrations. Nous passons maintenant à une analyse plus détaillée.

B) **Les hydrures diatomiques.** — Le tableau V présente les constantes de force et les constantes q_H

TABLEAU V

Constantes de force et constantes de couplage quadrupolaire dans diverses espèces MH *(unités : 10^5 dynes/cm)* (1).

	k	q_H
H_2	5,747	5,444[a]
HLi	1,026	0,80 ± 0,02[b]
HF	9,651	8,2 ± 1,0[c]
HCl	5,157	—
HBr	4,116	3,1 ± 0,7[d]
HI	3,141	2,7 ± 0,7[d]
HC (C_{sp})	5,92	4,8 ± 0,2[e]
HC (C_{sp^3})	5,35	(1,9 ± 1,2[e])

(1) Une légère correction est nécessaire pour ramener la valeur de q, généralement observée dans l'état $v = 0$, $J = 1$ de la molécule, à la valeur d'équilibre $q(R_e)$. Nous négligeons cette correction ici. La valeur expérimentale de q_D (dynes/cm) est donnée par :

$$q_D = \frac{6{,}625}{2{,}738} < eq_DQ_D/h > \text{exp.}$$

où la valeur expérimentale $\langle eq_DQ_D/h \rangle_{exp.}$ de la constante de couplage quadrupolaire pour la molécule DM est mesurée en cycles/seconde.

a) RAMSEY (1956).

b) L. WHARTON, L. P. GOLD et W. KLEMPERER. Communication privée.

c) H. M. NELSON, J. A. LEAVITT, M. R. BAKER et N. F. RAMSEY. *Phys. Rev.*, 1961, **122**, 856.

d) J. PINKERTON. *Thèse* (Université de Harvard, 1961).

e) C. H. ANDERSON. *Thèse* (Université de Harvard, 1961), expériences sur C_2D_2 et CD_4.

pour plusieurs hydrures diatomiques. Quoique certaines valeurs de q_H ne soient connues qu'avec une précision assez pauvre, on observe une correspondance remarquable entre k et q_H. En moyenne q_H est égale à 85 p. 100 de k.

Cette quasi-égalité si uniforme entre k et q_H exige une explication.

Des densités électroniques très précises — particulièrement dans la région du proton — sont probablement nécessaires pour calculer la valeur absolue de q_H dans les différents hydrures, mais il est logique de tenter une explication de la relation qualitative $k \simeq q_H$ au moyen d'une description simple de la densité de charge. Nous envisageons donc la famille des hydrures diatomiques MH et nous examinerons successivement les trois différents types de composés : ioniques M^+H^-, ioniques M^-H^+ et covalents. Nous nous servons de (103*b*) comme équation de base pour les calculs. Nous établissons deux hypothèses fondamentales :

1) Les orbitales atomiques sur le proton qui contribuent à la répartition électronique des hydrures ont un caractère purement s (sphérique). En fait, cette hypothèse n'est pas tout à fait exacte car la polarisation du nuage électronique de l'atome d'hydrogène au cours du processus de création de la liaison chimique introduit une certaine quantité de caractère *p*.

2) Toute orbitale *atomique* centrée sur un noyau donné (H ou M) suit ce noyau *et ce noyau seulement*, dans ses déplacements : le centre du nuage électronique *reste assujetti au noyau* et la distribution de charge *reste rigide* en dépit des vibrations de l'autre noyau. En d'autres termes nous négligeons la polarisation, par les déplacements du second noyau, des nuages électroniques qui sont localisés sur le premier noyau — que cette polarisation s'effectue par le déplacement du centre de l'orbitale à partir du noyau, ou bien par la modification de l'orbitale elle-même.

Dans ces conditions la méthode électrostatique conduit à l'égalité approximative de la constante de force et de la constante de couplage quadrupolaire (q_H) pour le proton, du moins en ce qui concerne les molécules ioniques. Pour les composés covalents, les conclusions sont moins nettes.

a) **Composés ioniques M^+H^-.** — Commençons par examiner les composés fortement ionisés dans le sens M^+H^-. Nous représenterons la distribution électronique de ces molécules par deux électrons « de valence » qui sont complètement localisés sur le proton [1] et par les électrons des couches internes de l'atome M, supposés distribués de façon sphérique autour du noyau M. Une fonction d'onde approximative pour les électrons de valence sera $\Psi = 1s_H(1)1s_H(2)$, où l'orbitale $1s_H$ est centrée sur le proton (fig. 7). Il faut remarquer qu'avec nos hypothèses aucun des noyaux n'est en équilibre électrostatique. La densité électronique totale

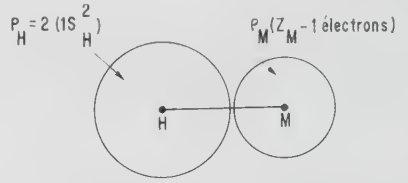


FIG. 7. — *Modèle d'un hydrure* M^+H^-.

est égale à la contribution des électrons de valence, $\rho_H = 2(1s_H^2)$, ajoutée à la densité des $Z_M - 1$ électrons des couches internes de M, disons ρ_M. Nous supposons que les électrons du cœur de M sont fortement liés au noyau et ne pénètrent pas de façon importante dans la région du proton. Donc $\rho_M(H) = 0$. Aussi $\partial\rho_M/\partial X_H = 0$ (on s'attendrait à ce qu'une certaine polarisation du nuage ρ_M prenne lieu, puisque le proton et sa couche agissent comme une unité de charge négative vis-à-vis du nuage ρ_M. Mais l'effet doit être faible si ρ_M est fortement lié au noyau M, comme dans Li^+ ; en outre, r_H est large pour un électron appartenant à ρ_M et l'intégrale $\int(\partial\rho_M/\partial X_H)(\cos\theta_H/r_H^2)d\tau$ est sûrement petite). Compte tenu de (103*b*), il vient :

$$k = Z_H\left[q_H + (4/3)\pi\rho_H(H) - \int(\partial\rho_H/\partial X_H)\left(\cos\theta_H/r_H^2\right)d\tau\right].$$

Mais la somme des deux derniers termes est *nulle pour une couche sphérique* $\left(\rho_M = 2(1s_H^2)\right)$ *qui suit le proton dans son déplacement.* Et, puisque $Z_H = 1$, $k = q_H$. De surcroît la seule contribution non nulle à q_H provient de l'ion positif M^+. Le champ provenant de M^+ est simplement $(\partial\mathcal{U}^{ext.}/\partial X_H) = +1/R^2$ à l'emplacement du proton et le gradient de ce champ est $q_H = 2/R^3$. En définitive :

$$k = q_H = 2/R_e^3, \qquad (111)$$

où la relation entre k et q_H et leur grandeur commune sont maintenant établies.

La relation $k = 2/R_e^3$ a été découverte par Bratoz, Daudel, Roux et Allavena (1960) ; elle est mentionnée aussi dans un article de Bratoz et Bessis (1959). Ils obtiennent ce résultat pour les hydrures à « liaisons diélectroniques » en montrant que la contribution à k de l'ensemble (électrons du cœur, ρ_M, plus noyau M) est beaucoup plus importante que celle des deux électrons de valence. Ceci est vrai, font-ils remarquer,

[1] Une telle représentation fournit un moment dipolaire de 7,66 debyes pour LiH, alors que la valeur expérimentale est de 5,88 debyes (L. WHARTON, L. P. GOLD et W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1255).

si par exemple l'énergie des électrons de valence varie au voisinage de la distance d'équilibre d'une façon quasi linéaire. Ici nous venons d'offrir un tableau physique de la situation qui mène directement au résultat cherché. Nous voyons en particulier que la relation trouvée *ne sera valable que pour les molécules ioniques* $M^{+-}H$, où les deux électrons de valence sont localisés sur, et fortement liés par, le proton. La contribution à k de la densité ρ_H est bien nulle dans ce cas et « l'énergie de valence » est même constante. Le succès de la théorie — et de la méthode électrostatique dont elle découle est démontré par le tableau VI et se comprend maintenant en fonction d'un modèle physique raisonnable pour la molécule. Les résultats pour H_2 et HF au bas du tableau confirment que le caractère ionique de la liaison (M^+H^-) est responsable de l'existence de la relation (111).

TABLEAU VI

Constantes de force et valeurs de q_H pour les hydrures ioniques du type M^+H^- (Bratoz et al., 1960) *(unité : 10^5 dynes/cm).*

	k	$2/R_e^3$	q_H (obs.)	q_H (calc.)
HLi. . .	1,026	1,136	0,80 ± 0,02	1,136
HNa . .	0,789	0,686	—	0,686
HK. . .	0,561	0,408	—	0,408
HRb . .	0,515	0,348	—	0,348
HCs. . .	0,467	0,298	—	0,298
(H_2). . .	(5,747)	(11,322)	La théorie ne s'applique	
(HF) . .	(9,651)	(5,982)	pas à ces deux molécules	

Nous avons aussi associé q_H à la description générale. Dans le tableau VI sont ajoutées des prédictions théoriques pour q_H ; elles sont simplement égales à $2/R_e^3$.

b) **Composés ioniques M^-H^+. Le modèle de Platt.** — — Un composé typique de cette classe est FH. Dans une première approximation nous pouvons considérer la molécule M^-H^+ comme construite à partir d'un ion M^-, c'est-à-dire du noyau M entouré par un nuage électronique de $Z_M + 1$ électrons, et du proton placé dans sa position d'équilibre au sein de ce nuage. Une fonction d'onde approximative pour les deux électrons de valence sera $\Psi = \Phi_M(1)\Phi_M(2)$, où Φ_M est une orbitale atomique centrée sur le noyau M. Dans une telle représentation le proton est en équilibre, mais le noyau M ne l'est pas, à moins de faire intervenir la polarisation de Φ_M. Notre modèle simplifié est schématisé dans la figure 8.

Nous séparons de nouveau la densité électronique totale en deux parties : la densité de valence $\rho_M^{val.} = 2\Phi_M^2$ et la densité $\rho_M^{cœur}$ des couches internes

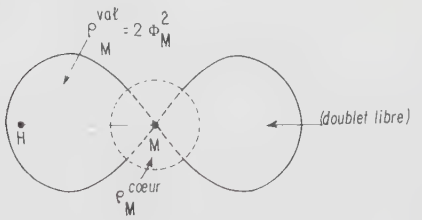


FIG. 8. — *Modèle d'un hydrure* M^-H^+.

et des paires d'électrons libres. Il est raisonnable de supposer que les couches internes et les électrons libres sur M ne sont pas affectés par le processus de liaison ; donc $\rho_M^{cœur}(H) = 0$, $\partial\rho_M^{cœur}/\partial X_H = 0$. Par (103*b*), il vient alors :

$$k = Z_H[q_H + (8/3)\pi\Phi_M^2(H) - 2\int \{\partial(\Phi_M^2)/\partial X_H\}\{(\cos\theta_H/r_H^2)d\tau\}.$$

Nous faisons maintenant l'hypothèse plus brutale (hypothèse n° 2 de cette sous-Section) que la densité de valence $\rho_M^{val.}$ est rigide autour de M et insensible aux vibrations du proton. Il en résulte que :

$$k = q_H + (8/3)\pi\Phi_M^2(H). \qquad (112)$$

Le terme $(8/3)\pi\Phi_M^2(H)$ devrait être relativement petit pour des électrons qui sont vraiment localisés sur le noyau M. Pour FH on calcule $(8/3)\pi\Phi_M^2(H) = 2{,}38 \times 10^5$ dynes/cm pour une orbitale $2p_x^{(M)}$ de Slater dans un ion négatif F^- (le résultat pour une orbitale de Hartree-Fock est $+ 2{,}80 \times 10^5$ dynes/cm ; Sachs, 1961). Cette valeur se compare favorablement avec la différence $+ 1{,}45 \pm 1{,}0 \times 10^5$ dynes/cm observée pour $(k - q_H)$ dans FH (tableau V). Et FH, bien que le plus ionique des hydracides halogénés, n'est de loin pas un composé purement ionique (Coulson, 1953). Le théorème électrostatique nous a donc permis d'obtenir une égalité approximative entre k et q_H, en accord avec l'observation expérimentale.

Si on suppose que la densité de charge totale est sphérique, notre modèle s'identifie à celui de Platt (1950), dans lequel le proton est en équilibre à l'intérieur d'une sphère rigide de densité électronique qui est distribuée autour du noyau M comme dans l'atome unifié M + 1 ; toutefois ici la densité totale est celle de l'*ion négatif* M^-, plutôt que celle de l'*atome unifié*. Hall et Rees (1962) ont d'ailleurs remarqué que l'emploi de la fonction d'onde pour l'ion négatif isolé améliorait les résultats de Platt. Dans le modèle de Platt la constante de force k se calcule directement par l'Électrostatique Classique et est égale à :

$$k = 4\pi\rho(H) = 8\pi\Phi_M^2(H) \qquad (113)$$

(Platt, 1950 ; Bratoz, Daudel, Roux et Allavena, 1960). De (112) et (113), nous déduisons :

$$k = \frac{3}{2} q_H \qquad (114)$$

pour le modèle de Platt. La constante q_H pour le proton est donc égale aux deux tiers de la constante de force, résultat en excellent accord avec la valeur 0,85 du quotient q_H/k dans HF, HBr et HI (tableau V). C'est un résultat remarquable pour un modèle si simple.

Il est intéressant de noter que, si ce modèle prédit k et q_H avec bonheur, la densité de charge étant sphérique ou quelconque (fig. 8), par contre l'erreur sur $\rho(H)$ et $\int(\partial\rho/\partial X_H)(\cos\theta_H/r_H^2)d\tau$ est de plusieurs ordres de grandeur (tableau VII). On pourrait facilement réduire la différence énorme entre les valeurs expérimentales et les grandeurs calculées de ces deux termes si l'on ajoutait au modèle une densité de charge sphérique

TABLEAU VII

Valeurs pour H_2 (10^5 dynes/cm).

	Valeur expérimentale	Modèle de Platt
k	5,75	5,40
q_H	5,44	3,60
$4/3\pi\rho(H)$	29,07	1,80
$-\int(\partial\rho/\partial X_H)(\cos\theta_H/r_H^2)d\tau$	− 28,77	0,00

centrée sur le proton et se déplacant avec lui, car la valeur de k ne changerait pas, tandis que les valeurs de $\rho(H)$ et $\int(\partial\rho/\partial X_H)(\cos\theta_H/r_H^2)d\tau$ seraient plus convenables. Cette charge représenterait en fait la portion de la densité $1s^2$ qui reste localisée sur le proton. Mais cette modification n'améliorerait pas beaucoup le modèle, tandis que de nouvelles hypothèses seraient nécessaires au sujet de la « rigidité » de $\rho_M^{val.}$.

c) **Hydrures covalents MH.** — Dans les hydrures du type covalent (H_2) nous pouvons supposer que les électrons de valence sont convenablement représentés par une fonction orbitale moléculaire :

$$\Psi = \frac{1s_H + \Phi_M}{\sqrt{2 + 2\Delta}}, \qquad \Delta = \int (1s_H)\cdot\Phi_M\cdot d\tau, \quad (115)$$

où Φ_M est une orbitale atomique centrée sur le noyau M (et qui dépend seulement de X_M) et $1s_H$ est l'orbitale atomique familière centrée sur le proton. La densité de valence est égale à :

$$\rho = (1s_H^2 + 2\Phi_M . 1s_H + \Phi_M^2)(1 + \Delta)^{-1},$$

Des relations :

$$\partial\Phi_M/\partial X_H = 0, \qquad \partial(\Phi_M^2)/\partial X_H = 0,$$

et :

$$(4/3)\pi 1s_H^2(H) - \int \frac{\partial(1s_H^2)}{\partial X_H}\frac{\cos\theta_H}{r_H^2}d\tau = 0,$$

nous obtenons sans difficultés :

$$k = Z_H q_H + \frac{Z_H}{1+\Delta}\left\{4/3\pi\Phi_M^2(H) - \frac{Z_M^{eff.}}{R_e^2}\frac{\partial\Delta}{\partial R} + 2\int[\Phi_M(H) - \zeta_H\Phi_M]1s_H\frac{\cos\theta_H}{r_H^2}d\tau\right\}, \qquad (116)$$

où $\partial\Delta/\partial R$ est la dérivée partielle de l'intégrale de recouvrement Δ par rapport à R ; ζ_H est l'exposant (charge effective) dans l'orbitale $1s_H$; et $Z_M^{eff.}$ est la *charge nucléaire effective du noyau* M, définie par :

$$\int\rho\frac{\cos\theta_H}{r_H^2}d\tau = \frac{Z_M^{eff.}}{R_e^2} \qquad (117)$$

à la distance d'équilibre ; $Z_M^{eff.}$ devrait être approximativement égale à 1.

Il est difficile d'estimer de façon précise la grandeur par rapport à q_H des trois termes qui sont entre crochets. Mais il est clair que k et q_H sont d'ordre $1/R_e^2$, alors que le terme $\left[-Z_M^{eff.}(\partial\Delta/\partial R)/R_e^2\right]$ est d'un ordre de grandeur plus petit ($\partial\Delta/\partial R$ est environ − 0,1 ou − 0,2) ; on voit aussi que l'intégrale du troisième terme est très petite puisque $\Phi_M \approx \Phi_M(H)$ dans la région où $1/r_H^2$ est large. Nous avons effectué un calcul numérique pour H_2 en utilisant une orbitale atomique $1s_H$ où $\zeta_H = 1{,}197$, ce qui est la meilleure valeur fournie par la méthode des variations (Coulson, 1937). Avec $Z_M^{eff.} = Z_H^{eff.} = Z_H = 0{,}8666$, nous trouvons, en unités de 10^5 d/cm :

$$\left.\begin{aligned}
\frac{Z_H}{1+\Delta}[(4/3)\pi\Phi_M^2(H)] &= 0{,}642\\
\frac{Z_H}{1+\Delta}\left(-\frac{Z_M^{eff.}}{R_e^2}\frac{\partial\Delta}{\partial R}\right) &= 0{,}993\\
\frac{2Z_H}{1+\Delta}\int[\Phi_M(H) - \zeta_H\Phi_M]1s_H\frac{\cos\theta_H}{r_H^2}d\tau &= 0{,}039\\
Z_H q_H &= 3{,}948\\
(q_H &= 4{,}555)\\
k &= 5{,}622
\end{aligned}\right\} \qquad (118)$$

où H représente le premier proton, M le second. La constante de force est en excellent accord avec la valeur expérimentale et la valeur calculée de q_H est très satisfaisante aussi. Cependant le terme $Z_H q_H$ ne contribue ici que 70 p. 100 de la grandeur de k, alors qu'expérimentalement il en représente 95 p. 100. Il est évident

que $Z_H^{eff.}$ et q_H sont extrêmement sensibles à la forme de la distribution électronique près du noyau et il est logique de supposer que pour les hydrures covalents seules des fonctions d'onde plus compliquées peuvent conduire à des prédictions sûres pour les constantes de couplage quadrupolaire, ainsi qu'à une interprétation confiante de leur relation avec les constantes de force.

6° Calculs numériques

Pour mémoire, nous donnons ici les résultats préliminaires de quelques calculs numériques de constantes de force par la méthode électrostatique. Les calculs sont limités à quelques molécules homonucléaires simples, mais l'accord général avec l'expérience — en dépit de la simplicité des densités utilisées — illustre de nouveau la puissance du procédé électrostatique lorsqu'il est employé avec prudence.

L'équation (104) :

$$\frac{dE}{dR} = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - Z_A \int \rho \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} d\tau, \qquad (104)$$

où $Z_A = Z_B$, constitue le point de départ des calculs. Nous choisissons pour la molécule donnée une densité ρ approchée — obtenue par exemple à partir d'une simple orbitale moléculaire. Généralement, il suffit que ρ *soit la densité de la couche de valence seulement.* Les électrons des couches internes ne sont pas négligés ; on en tient compte en utilisant la charge $Z_A = Z_B = Z$ comme un *paramètre* ($Z^{eff.}$) que l'on détermine par la condition :

$$\left(\frac{dE}{dR}\right)_{R_e} = 0. \qquad (119)$$

La charge nucléaire *effective* ainsi obtenue tient compte, non seulement des électrons internes, mais compense pour les vices trop extrêmes de la densité de valence. Le calcul de l'intégrale dans (104) ne présente pas de difficultés pour les orbitales atomiques habituelles et, une fois $Z^{eff.}$ connue, on peut différentier l'expression analytique de dE/dR par rapport à R et écrire enfin $R = R_e$.

Le tableau VIII montre les résultats obtenus pour les densités calculées à partir d'orbitales moléculaires qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de Slater (exposant ζ). Pour F_2 on a fait attention à ce que l'orbitale moléculaire pour les deux électrons de la liaison (que nous supposons à caractère purement $2p_\sigma$) soit orthogonale aux autres orbitales de la couche de valence (Bader et Jones, 1961). L'orthogonalité aux couches internes, dans ce cas comme dans les autres, est assurée de façon convenable par la forme de la partie radiale des fonctions de Slater. Le tableau donne aussi les valeurs théoriques de $a = (d^3E/dR^3)_{R_e}$, la constante anharmonique. Nous observons que, mis à part le cas de F_2, il y a une erreur assez uniforme d'environ 20 p. 100 entre les valeurs calculées et les valeurs observées, aussi bien pour k que pour a (les résultats pour H_2 sont nettement améliorés par l'emploi d'un ζ moléculaire plutôt qu'atomique). La méthode électrostatique nous permet ainsi d'estimer la constante anharmonique d'une molécule telle que Na_2 par un calcul rapide où les seules données sont la distance d'équilibre R_e et une densité de charge grossière pour les électrons de valence.

TABLEAU VIII

Constantes de force et constantes anharmoniques par la méthode électrostatique.

	Nombre d'électrons dans ρ	$Z_A^{eff.}$	$10^{-5}k$ (*d*/cm)		$10^{-13}a$ (*d*/cm²)	
			Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
H_2	$2(\zeta_{1s} = 1)$	0,669	5,751	3,895	− 37,18	− 21,29
H_2	$2(\zeta_{1s} = 1,197)$	0,867	5,751	5,622	− 37,18	− 35,09
Li_2	$2(\zeta_{2s} = 1,3)$	1,128	0,2552	0,2095	− 0,5476	− 0,4243
Na_2	$2(\zeta_{3s} = 2,2)$	1,044	0,1717	0,1516	− 0,3139	− 0,2495
F_2	$14(\zeta_{2s,2p} = 5,2)$	5,410	4,727	7,763	− 38,23	− 37,85

L'interprétation de ces résultats numériques demande encore beaucoup de recherches, mais ces premiers calculs laissent entrevoir la possibilité qu'un jour la méthode électrostatique devienne un puissant outil pour les calculs chimiques.

CONCLUSION

L'étude des forces de répulsion intermoléculaire et celle des constantes de force des molécules diatomiques sont deux exemples qui illustrent l'utilité du théorème électrostatique pour l'élucidation de phénomènes qualitatifs en Chimie Quantique. Le théorème nous a permis en particulier d'établir d'une part les propriétés d'additivité des forces de répulsion intermoléculaire et d'autre part la relation intime entre la constante de force et les constantes de couplage quadrupolaire des deux noyaux dans une molécule diatomique.

Cependant, nous avons aussi vu que l'emploi du théorème pour des calculs quantitatif sest fort délicat et, bien que l'on puisse prédire par la théorie le degré de précision de la force obtenue à partir d'une répartition électronique donnée, il n'y a pas encore de fondement théorique très solide sur lequel on puisse établir un procédé rigoureux de calcul de forces électrostatiques. Deux efforts dans ce sens (tableaux II et VIII) ont tout de même été mentionnés et les résultats obtenus sont très encourageants.

A un moment où la Chimie Quantique est à une croisée de chemins et où elle s'interroge sur la complexité des calculs de variation pour les grandes molécules polyatomiques, il est intéressant d'étudier d'autres méthodes, telles que la méthode électrostatique, dans l'espoir qu'elles laisseront entrevoir une route plus directe vers la solution des problèmes qui s'offrent au théoricien.

BIBLIOGRAPHIE

AMDUR (I.) et HARKNESS (A. L.). — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 664.

BADER (R. F. W.). — *Mol. Phys.*, 1960, **3**, 137.

BADER (R. F. W.) et JONES (G.). — *Can. J. Chem.*, 1961, **39**, 1253.

BERLIN (T.). — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 208.

BETHE (H. A.) et SALPETER (E. E.). — *Quantum-Mechanics of one — and two — electron atoms* (Springer-Verlag), 1957, 265, 256 (chap. II) et 180 (chap. IV).

BORN (M.) et OPPENHEIMER (J. R.). — *Ann. Physik*, 1927, IV, **84**, 457.

BRATOZ (S.) et BESSIS (G.). — *J. Chim. Phys.*, 1959, **56**, 1042.

BRATOZ (S.), DAUDEL (R.), ROUX (M.) et ALLAVENA (M.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1960, **32**, 412.

BROWN (W.) et BYERS. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1958, **54**, 251.

CLINTON (W.). — *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1603.

CLINTON (W.). — Communication privée, 1961.

COULSON (C. A.). — *Trans. Far. Soc.*, 1937, **33**, 1479.

COULSON (C. A.). — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1942, **38**, 210.

COULSON (C. A.). — *Valence* (Oxford University Press), 1953, 128.

DALGARNO (A.) et LYNN (N.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1957, A **70**, 802.

EPSTEIN (SAÜL T.). — *Am. J. Phys.*, 1954, **22**, 613.

FEYNMAN (R. P.). — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 340.

GREEN (L. C.), MULDER (M. M.), LEWIS (M. N.) et WOLL (J. W.). — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 757.

HALL (G. G.). — *Phil. Mag.*, 1961, **6**, 249.

HALL (G. G.) et REES (D.). — *Mol. Phys.*, 1962, **5**, 279.

HELLMANN (H.). — *Einführung in die Quantenchemie* (Leipzig, Deuticke et Co.), 1937, 285.

HERZBERG (G.) et HOWE (L. L.). — *Can. J. Phys.*, 1959, **37**, 636.

HORNIG (D. F.). — *Svensk. Kem. Tidskr.*, 1955, **67**, 379.

HUANG (S. S.). — *Astrophys. J.*, 1948, **108**, 354.

HURLEY (A. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **226**, 170, 179, 193.

KELLNER (G. W.). — *Z. Physik*, 1927, **44**, 91.

LANDAU (L. D.) et LIFSHITZ (E. M.). — *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, New York), 1959, 52.

LONDON (F.). — *Z. Phys. Chem.*, 1930, B **11**, 222.

LONGUET-HIGGINS (H. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A **235**, 537.

LONGUET-HIGGINS (H. C.). — Communication privée, 1960.

LÖWDIN (P.-O.). — *J. Mol. Spectr.*, 1959, **3**, 46.

MASON (E. A.) et RICE (W. E.). — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 522.

MURRELL (J. N.). — *J. Mol. Spectr.*, 1960, **4**, 446.

NEWELL (G. F.). — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 711.

NORDSIECK (A.). — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 310.

PLATT (J. R.). — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 932.

POPLE (J. A.). — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1375.

RAMSEY (N. F.). — *Nuclear Moments* (Wiley, New York), 1953, 19-20.

RAMSEY (N. F.). — *Molecular Beams* (Oxford Univ. Press), 1956, 238.

SACHS (L. M.). — *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 1283.

SALEM (L.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1961, A **264**, 379.

SALEM (L.). — *Phys. Rev.*, 1962, **125**, 1788.

SALEM (L.) et WILSON (E. BRIGHT, Jr.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3421.

SCHRÖDINGER (E.). — *Ann. Physik*, 1926, IV, **79**, 361.

SINANOGLU (O.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1961, A **260**, 379 ; *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1237.

STANTON (R. E.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 1298.

STERNHEIMER (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 951.

TOWNES (C. H.) et SCHAWLOW (A. L.). — *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York), 1955, 135-136.

UNSÖLD (A.). — *Z. Physik*, 1927, **43**, 563.

WANG (S. C.). — *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 579.

WILSON (E. BRIGHT, Jr.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2232.

WILSON (E. BRIGHT, Jr.), DECIUS (J. C.) et CROSS (P. C.). — *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York), 1955, 28.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les forces d'attraction entre longues molécules saturées

Vu et approuvé :

Paris, le 5 décembre 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

L. SALEM

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant : G.* Masson

Dépôt légal : 1963, 2e trimestre, N° d'ordre 4081. Masson et Cie, Éditeurs, Paris
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A., Laval, N° 4613. — 5-1963

Thèse publiée par les *ANNALES DE PHYSIQUE*, 13e Série - **Tome** 8, 1963